ELEKTROCHEMISCHE UND PHOTOELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN IONENIMPLANTIERTEN PASSIVSCHICHTEN

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Bodo Danzfuß
aus Berlin

Düsseldorf 1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0077

ELEKTROCHEMISCHE UND PHOTOELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN IONENIMPLANTIERTEN PASSIVSCHICHTEN

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Bodo Danzfuß
aus Berlin

Düsseldorf 1985

1. Berichterstatter : Prof. Dr. J.W. Schultze

2. Berichterstatter : Prof. Dr. A. Otto

Tag der mündlichen Prüfung : 5.7.1985

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie (II) der Universität Düsseldorf unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. J.W.Schultze angefertigt.

Ich danke

Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze für seine vorbildliche wissenschaftliche Anleitung und Diskussionsbereitschaft,

Herrn Prof. Dr. U. Stimming, der dieser Arbeit wichtige Impulse gegeben hat,

Herrn Dr. O. Meyer für die gute Zusammenarbeit in Fragen der Ionenimplantation, die Berechnung der Tiefenprofile und die RBS - Untersuchungen,

Herrn Kraatz für die praktische Durchführung der Ionenimplantation,

Frau C. Zimmerer, die mir ihre Meßapparatur für die Photoluminenszenz - Messungen zur Verfügung gestellt hat,

Frau C. Calinski und Herrn H.W. Hoppe für ihre engagierte Mitarbeit bei den XPS - Messungen,

Herrn Dr. M. M. Lohrengel für die Unterstützung bei der Erstellung des Rechenprogramms zur Auswertung der Photoströme und

den Herren K. Leitner und A. Thoms für viele fruchtbare Diskussionen.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht bzw. in Vorträgen vorgestellt:

B.Danzfuß, J.W.Schultze, U.Stimming und O.Meyer
"INFLUENCE OF ION IMPLANTATION ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF PASSIVE TITANIUM AND HAFNIUM ELECTRODES"
Passivity of Metals and Semiconductors S.503 (1983)

C.Bartels, B.Danzfuß und J.W.Schultze
"ELECTRONIC PROPERTIES OF MODIFIED PASSIVE FILMS"
Passivity of Metals and Semiconductors S.35 (1983)

J.W.Schultze, B.Danzfuß, O.Meyer und U.Stimming
"Electrochemical Investigations of Ion-implanted Oxide Films"
Materials Science and Engineering 69, 273 (1985)

B.Danzfuß, J.W.Schultze, U.Stimming und O.Meyer
"Elektrochemische Untersuchungen an ionenimplantierten Passivschichten"
Bunsentagung Aachen, 17.5.1985

Inhalt

		Seite
0	Einleitung	3
1	Präparation	13
1.1	Herstellung einer glatten Metalloberfläche	15
1.2	Passivierung	16
1.3	Ionenimplantation	19
1.4	Thermische Nachbehandlung	25
1.5	Nachpassivierung	26
2	Physikalische Untersuchungen	27
2.1	Morphologie und Farbe, Reflexionsspektren	27
2.2	Rutherford-Backscattering Spectroscopy (RBS)	32
2.3	X-ray Induced Photoelectron Spectroscopy (XPS)	35
3	Elektrochemische Untersuchungen	46
3.1	Experimentelles	47
3.1.1	Praktische Durchführung	48
3.2	Instationäre Prozesse	49
3.2.1	Nachpassivierung	49
3.2.2	Oxidation/Reduktion des Implantats	59
3.2.3	Oxidreduktion	60
3.3	Elektrodenkapazität	61
3.3.1	Einfluß der Ionenimplantation	62
3.3.2	Einfluß der Nachbehandlungen	74
3.4	Elektronentransferreaktionen	77
3.4.1	Theoretische Grundlagen	77
3.4.2	'Outer sphere'-Reaktionen	81
3.4.2.1	Abhängigkeit von der Konzentration des Redoxsystems	81
3.4.2.2	Abhängigkeit vom implantierten Element	82
3.4.2.3	Abhängigkeit von der Konzentration des Implantats	83
3.4.2.4	Temperaturabhängigkeit des Redoxstroms	89
3.4.2.5	Einfluß des Temperns auf den Redoxstrom	95
3.4.2.6	Reproduzierbarkeit und Stabilität der Elektroden	97
3.4.3	'Inner sphere'-Reaktionen	105

4	Photoelektrochemische Untersuchungen	110
4.1	Theoretische Grundlagen	110
4.2	Experimentelles	116
4.2.1	Apparatur	116
4.2.2	Meßmethode	117
4.2.3	Zeitabhängigkeit des Photostroms	118
4.3.	Abhängigkeit der Quantenausbeute des Photostroms von der Photonenergie	122
4.3.1	Vergleich der Quantenausbeute-Spektren	122
4.3.2	Bestimmung der Bandlücke	127
4.3.2.1	Potentialabhängigkeit der Bandlücke	129
4.3.3	Urbach-Ausläufer	131
4.3.4	2 Stufen-Modell der Lichtabsorption nach Butler	133
4.4	Potentialabhängigkeit der Quantenausbeute	139
4.4.1	Anodischer Photostrom	141
4.4.2	Kathodische Ströme	152
4.5	Nachbehandlungen	158
4.5.1	Auswirkung auf die spektrale Verteilung	158
4.5.2	Auswirkung auf die Potentialabhängigkeit	162
4.6	Vergleich mit dem Tempereffekt bei Oxidgemischen	166
4.7	Photolumineszenz	168
5	Diskussion	173
5.1	Präparation	174
5.2	Untersuchungsmethoden	175
5.3	Optische Eigenschaften und Kristallinität der Passivschichten	179
5.4	Reaktionen der Passivschichten	185
5.5	Bandstruktur-Modell der Passivschichten	189
5.6	Bedeutung für die Praxis	194
6	Zusammenfassung	195
7	Literaturverzeichnis	199
8	Anhang	206

0 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich die elektrochemischen und photoelektrochemischen Eigenschaften der 20V-Passivschichten auf Titan und Hafnium ändern, wenn die Passivschichten mit Fremdionen implantiert werden.

Diese Modifizierung stellt eine Fortsetzung der bisherigen Versuche dar, die Elektrodeneigenschaften chemisch und mechanisch stabiler Passivschichten durch Zumischung von Edelmetallen (dimensionsstabile Anoden "DSA") zu verbessern. Im Fall des passiven Titans wird außerdem mit der Möglichkeit gerechnet, daß beim Einsatz in einer Solarzelle ein größerer Bereich des Sonnenlichtspektrums genutzt werden kann.

-- Eigenschaften von TiO_2 und HfO_2 ----------

Bei beiden Passivschichten handelt es sich jeweils um das Oxid des formal vierwertigen Metalls

$$Me + 2\ H_2O \rightarrow MeO_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- . \qquad (1)$$

Beide Oxide sind chemisch besonders stabil, eine elektrochemische Reduktion zum Metall ist nicht möglich. Lediglich Titandioxid unterliegt in Schwefelsäure der reduktiven Auflösung:

$$TiO_2 + 4\ H^+ + e^- \rightarrow Ti^{3+}(aq) + 2\ H_2O . \qquad (2)$$

Hafniumdioxid HfO_2 ist ein Isolator mit einer Bandlücke von etwa 5.2 eV. Titandioxid TiO_2 weist als Rutil eine Bandlücke von 3 eV auf und ist als stöchiometrischer Einkristall ebenfalls ein Isolator. Durch gezielte Reduktion ist eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen möglich /1/. Dabei ist die Bildung von Ti^{3+}-Ionen mit der Entste-

hung von Sauerstoffehlstellen V_O verknüpft*

$$2\ TiO_2 + H_2 \xrightarrow{600°C} 2\ Ti^{3+} + 3\ O^{2-} + V_O^{\cdot\cdot} + H_2O\,. \qquad (3)$$

Während die (bezüglich des Gitterplatzes negativ geladenen) Ti^{3+}-Ionen als Donatoren wirken, sollten die Sauerstoffehlstellen eher als Akzeptoren wirken, da hier zwei Elektronen zu wenig vorhanden sind:

$$Ti' \rightleftharpoons Ti^{\times} + e'(LB) \qquad (4a)$$

$$V_O^{\cdot\cdot} + e' \rightleftharpoons V_O^{\cdot} \qquad (4b)$$

$$V_O^{\cdot} + e' \rightleftharpoons V_O^{\times} \qquad (4c)$$

Eine Erhöhung der Leitfähigkeit ist nur dann möglich, wenn die überzähligen Elektronen nicht von den Sauerstoffehlstellen eingefangen werden

$$Ti' + V_O^{\cdot\cdot} \rightarrow Ti^{\times} + V_O^{\cdot}\,. \qquad (5)$$

Reduziertes TiO_2 ist demnach ein n-Halbleiter mit Donatortermen dicht unterhalb des Leitungsbandes (LB), die thermisch nach Reaktion (4a) ionisiert werden können und somit die Konzentration freier Elektronen im Leitungsband erhöhen. Die Energie der Sauerstoffehlstellen muß wegen Reaktion (5) über der Energie der Donatoren liegen. Daraus ergibt sich das in Abb.0.I dargestellte Modell der Bandstruktur.

Von der Dotierung durch Ionenimplantation wird die Einfügung zusätzlicher Elektronenterme in die Bandlücke erwartet, wie sie für mit Platin dotierte Ti-Passivschichten diskutiert wurde

---

* Die Bezeichnung der Gitterionen und Leerstellen erfolgt nach Kröger und Vink, bezüglich des ungestörten Gitters negativ geladene Störstellen sind mit ' gekennzeichnet, positiv geladene mit · und neutrale mit $^{\times}$. Innerhalb der Festkörperreaktionsgleichungen sind Elektron und Defektelektron ebenfalls entsprechend gekennzeichnet.

/2/. Für diese Untersuchungen wurde Palladium, Eisen oder Xenon implantiert.

Palladium wurde ausgewählt, weil es elektrochemisch aktiv ist und kommerzielles Titan zwecks Verbesserung der Korrosions-

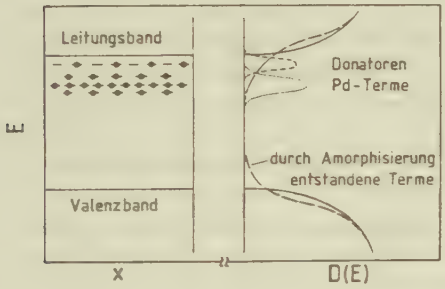


Abb.0.I

Bandstruktur von reduziertem TiO_2 und die entsprechende Termdichteverteilung vor und nach der Ionenimplantation.

stabilität mit 0.2% Pd legiert wird /3/.

Eisen wurde ausgewählt, um eine Brücke zu schlagen zu den Mischoxid/Oxidgemisch-Elektroden früherer Untersuchungen /4/.

Xenon schließlich sollte die Separation von physikalischen und chemischen Effekten ermöglichen.

Die Vergleichsexperimente mit Xenon-implantierten Passivschichten zeigten, daß ein wesentlicher Teil der Modifizierung durch den Vorgang der Ionenimplantation selbst hervorgerufen wird. Die damit verbundene Erzeugung von Störungen führt wahrscheinlich zu einer Verschmierung der Bandkanten, die mit der in Abb.0.I gezeigten Termdichteverteilung beschrieben werden kann.

-- Präparation ----------

Das Passivierungspotential von 20 V wurde so hoch gewählt, daß die Dicke der Passivschicht 40 bis 50 nm beträgt. Dadurch sollte auch bei einer möglichen Aufrauhung der Oberfläche durch die Ionenimplantation ('Sputter'-Effekt) gewährleistet sein,daß die Inhomogenitäten nicht so tief reichen, daß Kurzschlüsse in der Passivschicht auftreten können.

Andererseits mußte gewährleistet sein, daß die Verteilung des Implantats bis zum Metall reicht, sodaß keine unimplantierte Schicht an der Phasengrenze Metall/Oxid übrigbleibt. Die maximal verfügbare Ionenenergie von 300 keV begrenzte die implantierbare Schichtdicke auf etwa 80 nm.

Die Ionenimplantation ist eine Technik, die in der Fertigung von Halbleiterbauelementen für die Mikroelektronik verbreitet Anwendung findet /5/, da mit ihr eine kontrollierte Dotierung kleinster Bereiche möglich ist.

Zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von Metallen findet sie in Spezialfällen auch bei großen Werkstücken ihre Anwendung. So läßt sich die Korrosionsbeständigkeit gegen gasförmige und flüssige Agenzien erheblich erhöhen /6,7,8,9/, die Haftung der Oxidschicht verbessern /10/ und die elektrokatalytische Aktivität von Metallen erhöhen /11/.

Der Vorteil der Ionenimplantation liegt vor allem darin, daß jedes Element in jedes Wirtsmaterial implantiert werden kann.Da außerdem nur geringste Mengen des zu implantierenden Elements benötigt werden,um eine Oberfläche zu dotieren oder zu legieren, ist diese Methode für die Modifizierung großer Flächen mit seltenen oder teuren Elementen interessant.

Bisherige Untersuchungen befaßten sich mit der Implantation in Metalle und vor allem mit deren Auswirkung auf die Bildung und das Wachstum der Oxid- bzw. Passivschicht /10,12/. In einigen Fällen (z.B. Ti) muß schon vor der Implantation eine Passivschicht vorhanden gewesen sein. Die Implantation in eine relativ dicke Passivschicht ($d \geq 40$ nm) führt dagegen in ein neues Gebiet, die Eigenschaften dieser Passivschicht werden modifiziert.

Die Bildung von Ti-Passivschichten ist im Potentialbereich bis 130 V untersucht worden. Dabei zeigte sich, daß bei der galvanostatischen Oxidbildung eine Mindeststromdichte erforderlich ist, um ein bestimmtes Elektrodenpotential aufrecht zu erhalten /13/. Potentiodynamische Messungen zeigten kritische Po-

tentiale an, bei denen ein Zusammenbruch der Passivschicht erfolgt /14/.

Über die Struktur der Passivschicht existieren nur wenige Untersuchungen. Mit Hilfe der Elektronenbeugung wurde von Blondeau et al./15/ gezeigt, daß Passivschichten, die bis zu Potentialen von 50 V gebildet wurden, als "quasi-amorph" betrachtet werden können. Jenseits von 50 V wurde Anatas gefunden. Aus der Analyse der Raman-Spektren schlossen Grinberg et al. /16/ auf das Vorliegen von Anatas nach der Passivierung bis 120 V. Höhere Bildungspotentiale ergaben einen zunehmenden Rutil-Anteil.

Die Struktur dicker Passivschichten auf Hafnium ist bisher nicht untersucht worden.

-- Einfluß der Ionenimplantation ----------

Ganz allgemein sind die in Abb.0.II skizzierten Prozesse bei der Ionenimplantation zu erwarten:

- Als erstes muß aus Gründen der Elektroneutralität für jedes in den Festkörper eindringende (einfach positive) Ion ein Elektron in die Schicht fließen. Dieses Elektron kann zur Neutralisierung des implantierten Ions, aber auch zu einer Reduktion des Wirtsmaterials führen (Reaktion (7) bzw.(4b)):

$$Pd^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Pd \qquad (6)$$

$$Ti^{4+} + e^{-} \rightleftharpoons Ti^{3+} \quad (Ti^{\times} + e' \rightarrow Ti') \qquad (7)$$

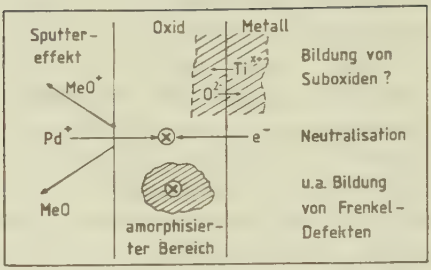
Schließlich ist auch die Bildung von Pd^{2+}-Ionen und deren Einbau in das Gitter möglich:

$$Pd + Ti^{4+} \rightleftharpoons Pd^{2+} + Ti^{3+} + e^{-} \qquad (8a)$$
$$(Pd_i + Ti^{\times} \rightleftharpoons Pd''_{Ti} + Ti_i^{3+} + e')$$

$$Pd_i + V_O^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Pd''_{Ti} + V_O^{\times} \; . \qquad (8b)$$

Abb.0.II

Schematische Darstellung der Folgen und Folgereaktionen der Ionenimplantation.



- Durch die von dem Ion ausgelöste Stoßkaskade entsteht ein stark gestörter Bereich mit einer Anhäufung von Frenkel- und Anti-Frenkel-Defekten, d.h. zum Beispiel Hf^{4+} - und O^{2-}-Ionen auf Zwischengitterplätzen (Rkt.(9)). Außerdem werden in einem 'Sputter'-Prozeß Partikel ins Vakuum emittiert, z.B. nach Rkt.(10).

$$Hf_{Hf}^{4+} + 2\ O_O^{2-} \rightarrow V_{Hf}^{''''} + 2\ V_O^{\cdot\cdot} + Hf_i^{4+} + 2\ O_i^{2-} \qquad (9)$$

$$TiO_2(s) \rightarrow TiO(g) + O(g) \qquad (10a)$$

$$5\ TiO_2 \rightarrow 2\ Ti_2O_3 + Ti(g) + 4\ O(g) \quad . \qquad (10b)$$

- Schließlich ist noch die Bildung von Suboxiden an der Phasengrenze Metall/Oxid nach Rkt.(11) möglich:

$$Ti + 3\ TiO_2 \rightleftarrows 2\ Ti_2O_3 \quad . \qquad (11)$$

Eine Zusammenstellung der Einflüsse der Ionenimplantation auf die Kristallstruktur einiger anorganischer Verbindungen geben Naguib und Kelly /17/. Demnach führt eine Ionendosis von 10^{13} bis 10^{16} Ionen/cm^2 zur

- Amorphisierung von (kristallinem) TiO_2, aber zur
- Kristallisierung von amorphem HfO_2.

-- Photoprozesse an TiO_2 ----------

TiO_2 hat sich als stabil gegenüber der Photokorrosion erwiesen, obwohl das Gleichgewichtspotential der Zersetzungsreaktion (12) innerhalb der Bandlücke liegt. Das hat seine Ursache in der Tatsache, daß das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffentwicklung (13) unter dem der Zersetzungsreaktion

$$2\ TiO_2 + 4\ h^+ \rightarrow 2\ TiO^{2+}(aq) + O_2 \qquad (12)$$

$$2\ H_2O + 4\ h^+ \rightleftharpoons O_2 + 4\ H^+ \qquad (13)$$

liegt und die Sauerstoffentwicklung zusätzlich die viel schnellere Reaktion ist /18/.

Die guten Eigenschaften als Photoanode sind von einer genügend hohen Donatorkonzentration abhängig. Reduziertes TiO_2 wird allerdings im Verlauf der Photo-Sauerstoffentwicklung wieder zu stöchiometrischem TiO_2 re-oxidiert:

$$"Ti_2O_3" + 2\ h^+ + H_2O \rightleftharpoons 2\ TiO_2 + 2\ H^+ \qquad (14)$$

$$(2\ Ti' + V_O^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftharpoons 2\ Ti^x + O^x + 2\ H^+ + 2\ e^-(Me))$$

Wegen seiner Bandlücke von 3 eV ist TiO_2 nur in der Lage, wenige % des Sonnenlichts in elektrochemische Energie zu verwandeln. Die höchsten praktisch erreichbaren Ausbeuten betragen heute etwa 1% /19/.

Von Maruska und Gosh /20/ wurde die Dotierung von TiO_2 als Möglichkeit diskutiert, dessen spektrale Empfindlichkeit in den sichtbaren Bereich auszudehnen. Bisher wurde dies mit der Zumischung von Ni, Cr, Zn /21/ und Fe /22/ zu Sprühschichten und der Passivierung von Legierungen, die jeweils 2% Al,Fe oder Ag enthielten /23/, versucht. Die besten Resultate ergaben sich für Sprühschichten, die Eisen enthielten /4,22/, wobei jedoch Probleme mit der Haftung der oxidischen Deckschicht auf der Titan-Unterlage auftraten.

Mit der Ionenimplantation steht eine Methode zur Verfügung, die es ermöglicht, die fertige Passivschicht nahezu beliebig

zu dotieren. Dabei spielen thermodynamische Daten wie Löslichkeit, Diffusionskoeffizient u.a. zunächst keine Rolle; denn es entstehen metastabile Lösungen.

-- Untersuchungsmethoden ----------

Elektrochemische Methoden bieten sich zur Untersuchung der implantierten Passivschichten an, weil mit ihrer Hilfe eine weitgehende Charakterisiserung der Passivschichten möglich ist:

- Die Messung des E l e k t r o n e n t r a n s f e r s (ET) mit Hilfe eines Redoxsystems

$$Me^{z+} \rightleftharpoons Me^{(z+1)+} + e^- \qquad (15)$$

gibt Aufschluß über die elektronische Leitfähigkeit der Passivschicht. Die möglichen ET-Reaktionen sind in Abb.0.III dargestellt. Eine durch die Ionenimplantation erzeugte Dotierung erzeugt vermutlich zusätzliche Elektronenterme in der Bandlücke (Abb.0.I),die zum einen die Konzentration an freien Elektronen im Leitungsband erhöhen, andererseits auch als Resonanzzentren für einen Tunnelprozeß wirken können. Durch die höhere Elektronenkonzentration werden die Prozesse 1 bis 3 beschleunigt, die Resonanzzentren ermöglichen den Tunnelprozeß 4. Der direkte Tunnelprozeß 5 kann wegen der großen Tunnelstrecke vernachlässigt werden.
Durch eine Variation der Versuchstemperatur ist eine Bestimmung der verschiedenen Aktivierungsenergien möglich.

- Die Aufnahme von L a d e k u r v e n gibt Aufschluß über in der Passivschicht vorhandene Störungen, die durch die Ionenimplantation eingebracht worden sind.

Eine N a c h p a s s i v i e r u n g wird durch irreversible anodische Ströme angezeigt. Dabei handelt es sich entweder um eine Neubildung von Oxid nach Reaktion (1) oder um die Re-Oxidation unterstöchiometrischen Oxids nach Reaktion (14).

Reversible anodische und kathodische Ströme resultieren aus der Oxidation bzw. Reduktion des Implantats nach Reaktion (16):

$$Pd + H_2O \rightleftharpoons PdO + 2\,H^+ + 2\,e^- \qquad (16a)$$

$$2\,Fe + 3\,H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6\,H^+ + 6\,e^- \qquad (16b)$$

$$Fe_2O_3 + 2\,e^- + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 3\,H_2O \quad . \qquad (16b')$$

- Aus der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität kann die Donatorkonzentration bestimmt werden.

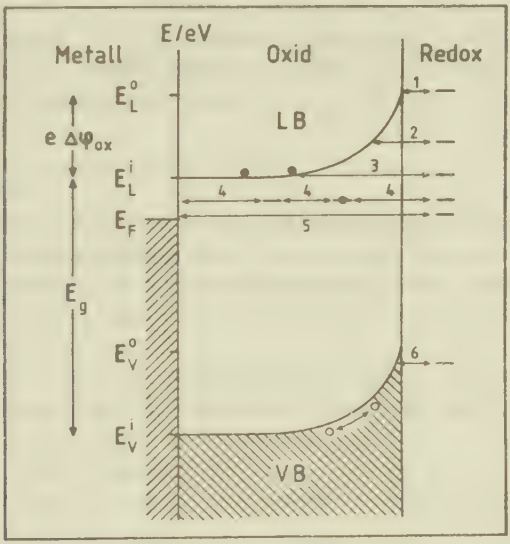


Abb.0.III

Mögliche Wege des Elektronentransfers durch eine halbleitende Oxidschicht; 1: direkter Durchtritt auf der Höhe der Leitungsbandkante an der Oberfläche E_L^o . 2-3: Tunnelprozesse unter Beteiligung des Leitungsbandes, mit sinkender Energie vergrößert sich die Tunnelstrecke; bei $E < E_L^o$ entspricht die Tunnelstrecke der Schichtdicke. 4: Resonanztunnelprozeß je nach relativer Lage der Resonanzzentren. 5: Direkter Tunnelprozeß durch das gesamte Oxid.

- Durch die Bestrahlung der Elektrode mit monochromatischem Licht werden Elektronen aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) angeregt.
  Aus der Wellenlängenabhängigkeit des P h o t o s t r o m s läßt sich die Bandlücke eines Halbleiters bestimmen.
  Die Potentialabhängigkeit des Photostroms bei konstanter Photonenergie zeigt, ob der Transport der Defektelektronen (Löcher) an die Oberfläche (Gärtner-Modell) oder der Transport der Elektronen innerhalb der Passivschicht (Poole-Frenkel-Mechanismus) geschwindigkeitsbestimmend ist.
  Eine wichtige Ergänzung erfahren die Photostrommessungen durch die Untersuchung der P h o t o l u m i n e s z e n z . Mit Hilfe dieser Methode werden gerade die Elektronen erfaßt, die keinen Beitrag zum Photostrom liefern.

- XPS-Untersuchungen der Oberfläche ermöglichen Aussagen über die Zusammensetzung der Passivschichten, die Rutherford-Rückstreuung ergab Informationen über die Tiefenprofile der Elemente in einer Schichtdicke von 1 µm.

- Lichtmikroskopische Aufnahmen und Reflexionsspektren werden zur Erklärung der Farbe der Elektroden herangezogen.

-- Nomenklatur ----------

Die implantierten Passivschichten werden im Text oft als

"Me/MeO_2(y%XX)-Elektrode"

bezeichnet werden. Die Angabe des Metalls soll verdeutlichen, daß es sich bei dem Oxid um eine Passivschicht handelt. In Klammern folgt die Konzentrationsangabe des Implantats in %-atom.

1 Präparation

Prinzipiell gibt es drei verschiedene Möglichkeiten, eine Passivschicht zu modifizieren: 1) vor, 2) während und 3) nach ihrer Bildung:

1) Das Ausgangsmaterial ist bereits verändert durch
   a) Legierungsbildung,
   b) Aufdampfen oder Abscheiden /24/ einer Schicht,
   c) Ionenimplantation.

2) Die Passivierung findet in einem Elektrolyten statt, der Fremdionen enthält, die während der Passivierung eingebaut werden /25/.

3) Die fertige Passivschicht wird nachträglich verändert:
   a) chemisch durch Ionenimplantation oder Metallabscheidung /26/,
   b) physikalisch durch Tempern oder Reduzieren (z.B. zur Erhöhung der Leitfähigkeit von TiO_2-Einkristallen /1/.

1. Das veränderte Ausgangsmaterial hat natürlich eine andere Oxidationskinetik als das reine. Außerdem kann es passieren, daß andere Reaktionen katalysiert werden und die Oxidbildung von diesen überholt wird oder sogar zum Stillstand kommt.

2. Die Modifizierung der Passivschicht während der Bildung ist nur unter bestimmten Voraussetzungen durchführbar. Wenn die Oxidbildung ausschließlich an der Phasengrenze Metall/Oxid stattfindet (d.h. die Überführungszahl der Sauerstoffionen gleich eins ist), müssen die Fremdionen zuerst durch das bereits vorhandene Oxid wandern, was nur für Anionen möglich sein sollte. Andererseits sollte sogar der Einbau von Kationen möglich sein, wenn die Überführungszahl der Kationen fast eins ist, das Oxid also an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt wächst.

Eine weitere Möglichkeit, aus dem Elektrolyten Fremdionen einzubauen, wird für ein Bildungspotential von 100 V in gesättigter Na_2SO_4-Lösung beschrieben /25/. Die Tatsache, daß bei diesem hohen Potential Kationen in die Passivschicht eingebaut werden, wird durch die starke lokale Erhitzung der Elektrode unter den Bedingungen des ständigen Zusammenbruchs und Wiederaufbaus der Passivschicht unter Lichterscheinungen ('sparking') und die dadurch ermöglichte Eindiffusion der Kationen erklärt.

Bei der Untersuchung des Elektropolierprozesses an Titan in Eisessig/Perchlorsäure /27/ wurde gefunden, daß trotz der hohen Elektrodenpotentiale $\varphi > 20$ V Chlorid-ionen in die Polierschicht eingebaut werden. Dies ist nur möglich, wenn Perchlorat vorher reduziert worden ist. Die dazu erforderlichen niedrigen Elektrodenpotentiale könnten lokal dort auftreten, wo die Polierschicht bis zum Metall aufreißt.

3. Die nachträgliche Dotierung des fertigen Festkörpers ist natürlich besonders schwierig, da das zu dotierende Ion oder Atom durch den Kristallverband wandern muß.

Für Diffusionsvorgänge spielen die kristallographischen Eigenschaften des Festkörpers, besonders die Größe der Zwischengitterplätze, die Ionenradien der Gitterbausteine, die Konzentration der Fehlstellen und die Oberflächendiffusion an Korngrenzen eine entscheidende Rolle. Erschwerend kommt hinzu, daß es sich um einen langsamen Vorgang handelt. Dieser kann zwar durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt werden, die aber wiederum unerwünschte Nebenreaktionen z.B. die Phasenumwandlung Anatas → Rutil bei ca.600 °C in TiO_2 /1/ zur Folge haben kann.

Mit der Ionenimplantation steht eine Methode zur Verfügung, die die Beschränkungen, die die Anwendung der Eindiffusion begrenzen, überwindet. Sie ermöglicht in erster Näherung die Dotierung jedes beliebigen Substrats mit jedem beliebigen Element.

1.1 Herstellung einer glatten Oberfläche

Für die Ionenimplantation ist eine glatte Oberfläche günstig, damit keine Reflexion der Ionen an der Oberfläche erfolgt. Die Herstellung einer glatten Oberfläche kann durch mechanisches, chemisches und elektrochemisches Polieren (Elektropolieren) geschehen. Das Elektropolieren hat den Vorteil, daß das Material keine mechanische Beanspruchung erfährt und unabhängig von der Orientierung der Kristallite abgetragen wird.

Vorversuche zeigten, daß die besten Ergebnisse mit zuvor aufgerauhten Oberflächen resultieren. Die Ti(99.6%)- und Hf(99.5%)-Bleche von 1 cm Durchmesser wurden nach oberflächlicher Reinigung mehrfach passiviert und geätzt.

Die Passivierung erfolgte in konzentrierter Salpetersäure, das Ätzen in einem Gemisch aus 1 Teil HF(40%), 4 Teilen HNO_3 (65%) und 5 Teilen H_2O.

Sämtliche Ti-Elektroden wurden anschließend elektropoliert. Ein Teil der Hf-Elektroden wurde nur geätzt, da sich herausstellte, daß sich bei Hafnium durch längere Einwirkung der Ätzlösung ebenfalls eine glatte Oberfläche erzielen läßt (chemisches Polieren).

Als Polier-Elektrolyt wurde Eisessig verwandt, der 5% Perchlorsäure (70% wässrige Lsg.) enthielt /28/. Die Elektrode wurde im Elektrolyten gedreht. Die Temperatur betrug ca. 10 °C. Ein Pt-Blech (1 cm^2) diente als Gegenelektrode. Ein Netzteil Hewlett-Packard 6443 B lieferte eine konstante Stromdichte von 250 mA/cm^2.

Während des ca. 2 Minuten dauernden Polierprozesses stieg die Zellspannung auf 60 V an und schwankte stark (ca.10 V) um diesen Wert. Das Elektrodenpotential lag um etwa 20 V darunter.

Die Elektroden überzogen sich während des Polierens mit einem grauen Schleier, der periodisch aufriß und schließlich nach der Herausnahme der Elektrode abgespült werden konnte. Darunter kam eine hochglänzende Oberfläche zum Vorschein. Diese wies je nach der Drehachse der Elektrode Spuren der Elektrolytströmung auf.

Diese hochglänzenden Elektroden sind von einer Elektropolierschicht bedeckt, deren Dicke bei Titan etwa 5 nm beträgt, sobald das Elektrodenpotential 20 V übersteigt /27/.

Über das Elektropolieren von Hafnium liegen keine detaillierten Untersuchungen vor.

1.2 Passivierung

Die Passivierung der Ti- und Hf-Elektroden erfolgte in 0.5m H_2SO_4 bei 25.0 °C. Die zu passivierende Elektrode wurde an einem Galvanostaten angeschlossen, als Gegenelektrode diente ein Pt-Draht. Das Potential der Ti-bzw. Hf-Elektrode wurde gegen eine Hg/Hg_2SO_4-Bezugselektrode gemessen. Die Ausgangsspannung des Galvanostaten Keithley 225 konnte so begrenzt werden, daß das Passivierungspotential etwa 20 V , bezogen auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE), betrug .

Abb.1.2.I zeigt den typischen zeitlichen Verlauf von Elektrodenpotential und Zellstrom. Das Elektrodenpotential ε steigt linear an und erreicht den Endwert bei einer Stromdichte i = 14 mA/cm^2 schon nach etwa 7 Sekunden. Nach dem Einsetzen der Spannungsbegrenzung sinkt die Stromdichte schnell auf Werte um 0.5 mA/cm^2 ab. Die Schichtbildung wird in der verbleibenden Zeitspanne also potentiostatisch fortgesetzt.

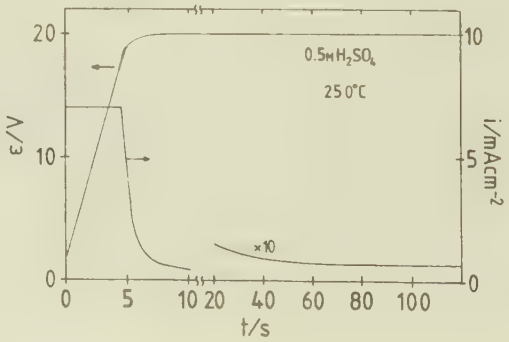


Abb.1.2.I

Zeitlicher Verlauf der galvanostatisch/quasipotentiostatischen Passivierung von Titan und Hafnium.

Ein charakteristisches Merkmal der auf diese Weise gebildeten Passivschichten ist ihre Instabilität; denn bei der Wiederholung des Experiments ergaben sich bis zum Erreichen des Endpotentials ähnliche Ladungsmengen wie beim ersten Mal. Diese Nachpassivierung ändert jedoch nichts an der äußeren Erscheinung der Passivschichten. Die 20 V-Passivschichten auf Titan erschienen blau (teilweise mit violetten Anteilen), die auf Hafnium dunkelgelb bzw. auberginefarben.

Da die Schichtdicke d proportional zur Ladungsmenge $Q_{ox} = i_{ox} \cdot t$ ist, ergibt die Berechnung der Schichtdicke wegen parallel ablaufender Nebenreaktionen eine virtuelle Schichtdicke d', denn

$$i_+ = i_{ox} + i_{O_2} + i_{korr} > i_{ox} \qquad (1.2.1)$$

mit ox : Passivierung
O_2 : Sauerstoffentwicklung
$korr$: Korrosion

und

$$d' = Q \cdot V / n \cdot F \cdot r \quad , \; V = M/\rho \quad . \qquad (1.2.2)$$

Die Auswertung des steilen Anstiegs der Potential-Zeit-Kurve ermöglicht eine Berechnung der Oxidbildungskonstante k. Da während des galvanostatischen Prozesses Q proportional zu t ist, kann $dQ/d\varepsilon$ bestimmt werden und mit Gl.(1.2.2) auch $dd'/d\varepsilon = k'$. Die so bestimmte Oxidbildungskonstante k' enthält außer einem zu großen Wert für $Q > Q_{ox}$ einen zu kleinen Wert für das Molvolumen V des Oxids, da die Passivschicht sicherlich nicht gut kristallisiert ist. Für Titan ergab sich $k' > 2.05$ nm/V, für Hafnium $k' > 1.7$ nm/V.

Mit dem Gleichgewichtspotential der passiven Ti-Elektrode, $\varepsilon_0 = -0.86$ V /29/, und dem Molvolumen von Anatas, V = 20.8 cm^3/Mol, ergeben sich für 20 V-Passivschichten virtuelle Schichtdicken von mindestens 43 nm. Diese Werte korrelieren gut mit RBS-Messungen an einer 80 V-Passivschicht, die eine Dicke von 155 nm ergaben, entsprechend k = 1.9 nm/V.

Für 20 V-Passivschichten auf Hafnium ergeben sich mit $\varepsilon_0 = -1.57$ V /29/ und V = 21.74 cm^3/Mol virtuelle Schichtdicken von

wenigstens 37 nm. Die mit Hilfe von RBS zu 42 nm bestimmte Schichtdicke einer (auberginefarbenen) 20 V-Passivschicht liegt dennoch unter der coulometrisch bestimmten von 46 nm.

In der Literatur wird für die Passivierung von Titan in H_2SO_4 meist k = 2.5 nm/V angegeben /15,27/, ein Wert, der sich virtuell auch für die meisten der hier untersuchten Elektroden ergab. Kleinere Werte ergaben sich aus coulostatischen Messungen /30/, wobei möglicherweise der Rauhigkeitsfaktor zu hoch angesetzt wurde.

Die Untersuchung der Passivierung von Hafnium in einem Gemisch aus Oxalsäure und Ethylenglykol ergab ein nicht ganz lineares Wachstum mit k ≅ 2.3 nm/V bis 20 V /31/.

Interessant ist ein Vergleich der Farbe-Schichtdicke-Zuordnung. Bei thermisch und anodisch gebildeten Passivschichten auf Ti (> 96%) ergab sich eine blaue Farbe erst bei einer Dicke von 50 nm /32,33/.

Für Hf-Passivschichten (s.o.) ergaben sich folgende, ellipsometrisch bestimmte Schichtdicken /31/:

29.9 nm	: Gold	; 12 V
38.2 nm	: Lohe	; 16 V
45.3 nm	: Purpur	; 20 V

In diesem Fall ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, wenn man annimmt, daß "Aubergine" zwischen Lohe und Purpur liegt. Bei den meisten der hier präparierten Elektroden wurde eine geringere Ladungsmenge benötigt, um das Polarisationspotential zu erreichen. Die resultierende Farbe "Dunkelgelb" entspricht einer geringeren Schichtdicke. Das deutet darauf hin, daß die gebildeten Schichten nicht homogen sind.

Möglicherweise spielt die Textur des Hf-Blechs eine Rolle, wenn sich bei gleicher Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt auf verschieden orientierten Hf-Kristalliten Oxidschichten unterschiedlicher Dicke ausbilden.

1.3 Ionenimplantation

Die Ionenimplantationen wurden unter Leitung von Herrn Dr. O.Meyer im Institut für Angewandte Kernphysik (jetzt Institut für Nukleare Festkörperphysik) des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Bei der Ionenimplantation werden Ionen auf Energien von einigen keV bis etwa 300 keV beschleunigt und senkrecht auf das Wirtsmaterial ("Target") geschossen. In Abb.1.3.I ist der mögliche Weg eines Ions mit den Größen "Reichweite"(R), "projizierte Reichweite"(R_p) und R dargestellt.

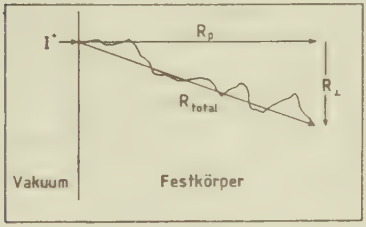


Abb.1.3.I

Weg eines implantierten Ions in einem Festkörper.

Ein in den Festkörper eindringendes Ion wird durch unelastische Stöße mit Elektronen und elastische Kernstöße abgebremst /34/. Oberhalb einer bestimmten Energie, die von Masse und Energie des Ions und der Masse und Ordnungszahl des Targets abhängt, tritt es nur mit Elektronen in Wechselwirkung. Diese führt jedoch zu keinen nennenswerten Ablenkungen des Ions aus seiner Bahn. Sobald diese Energie unterschritten wird,geschieht die Energieabgabe über Kernstöße, wodurch es auch seitlich abgelenkt wird und schließlich zur Ruhe kommt.

Vernachlässigt man die Korrelation der beiden Prozesse, gilt /35/:

$$(-dE/dx) = (-dE/dx)_n + (-dE/dx)_e \qquad (1.3.1)$$

mit

$$(-dE/dx)_e = k\sqrt{E}$$

und

$$(-dE/dx)_n = N \int_0^{E_m} E \, d\sigma(E_0,E) \ ,$$

wobei n nuklear und e elektronisch bedeutet; k ist eine Konstante, die in komplizierter Weise von den Massen- und Ordnungszahlen von Ion und Target abhängt, N die atomare Dichte des Targets, E_m die maximal übertragbare Energie, E_0 die Anfangsenergie und $d\sigma$ der differentielle Energieverlustquerschnitt.

Mit der Energieabgabe an die Atomkerne des Wirtsgitters ist deren Verlagerung verbunden. Für die Zahl n_v der pro Ion versetzten Atome werden unterschiedliche Beziehungen angegeben /35,36,37/, die einfachste Abschätzung ergibt:

$$n_v \cong 0.35\ E_p/E_D \qquad (1.3.2)$$

mit E_p : Energie des eindringenden Ions
E_D : Versetzungsenergie (ca. das 4- bis 5-fache der Summe der Bindungsenergien, typisch 8 bis 30 eV).

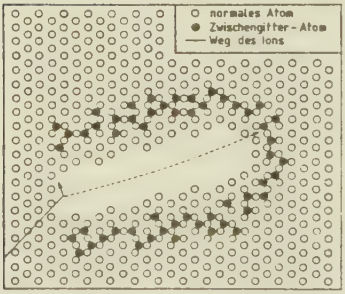
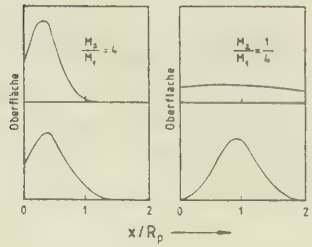


Abb.1.3.II

a) Entstehung von Versetzungen bei der Abbremsung eines Ions durch Kernstöße.



b) Die Verteilung von Implantat und Schädigungen für verschiedene Massenverhältnisse von Ion zu Target.

Typische Werte von n_v reichen von 350 bis über 10000 /36/. Da dieser Prozeß im allgemeinen mit einer völligen Auflösung des Kristallverbands verbunden ist (Abb.1.3.II), muß der implantierte Bereich zunächst als amorph angesehen werden /36/. Bei Metallen heilen diese Strahlenschäden oft schon bei Raumtemperatur aus /37/, bei Halbleitern oft erst durch einen Temperprozeß. Dennoch können sich besonders bei hohen Ionendosen auch dauerhafte Schäden wie Versetzungen und Leerstellen-'cluster' ausbilden /36/.

Mit Kenntnis der differentiellen Wirkungsquerschnitte und der übertragenen Energien läßt sich nach Lindhard, Scharff und Schiott /39/ mit Hilfe eines Rechenprogramms das Tiefenprofil des Implantats berechnen.

Eine wichtige Beschränkung dieser Berechnungen liegt darin, daß die zugrunde liegende Theorie für ein ungeordnetes Kristallgitter entwickelt wurde. In kristallinen Festkörpern tritt durch die periodische Anordnung der Ionen der 'Channeling'-Effekt auf: Ionen, die genau in Kanäle treffen, die parallel zu ihrer Flugrichtung liegen, erreichen wesentlich größere Reichweiten, da sie auf der gesamten Länge des Kanals nur von Elektronen gebremst werden können.

Für die vorliegende Untersuchung sollten die 'bulk'-Eigenschaften von Passivschichten modifiziert werden. Zu diesem Zweck war eine homogene Dotierung erforderlich, die mit Hilfe einer Serie von 3 bzw. 4 Ionenimplantationen mit verschiedenen Ionenenergien näherungsweise realisiert werden konnte.

Zuerst wurden die Ionen mit der höchsten Energie implantiert, dann die mit der zweithöchsten usw.

In Abb.1.3.III sind die berechneten Einzelprofile für die verschiedenen Energien dargestellt, die als Summe ein annähernd homogenes Tiefenprofil ergeben. An der Oberfläche ist die Konzentration kleiner, da die Energie der Ionen nicht beliebig verringert werden kann. Die Ionendosen, die benötigt werden, um eine mittlere Konzentration von 1%-at in einer Schicht von 50 nm Dicke zu erreichen, sind in der Abbildungsunterschrift angegeben.

In monoklinem HfO_2 beträgt die Teilchendichte $8.3 \cdot 10^{22}$ cm^{-3}, in der Anatas-Modifikation von TiO_2 $8.7 \cdot 10^{22}$ cm^{-3}. Die Implantation von 1%-at bedeutet also zusätzlich 8.3 bzw. $8.7 \cdot 10^{20}$ Fremdatome pro cm^3.

Abb.1.3.III

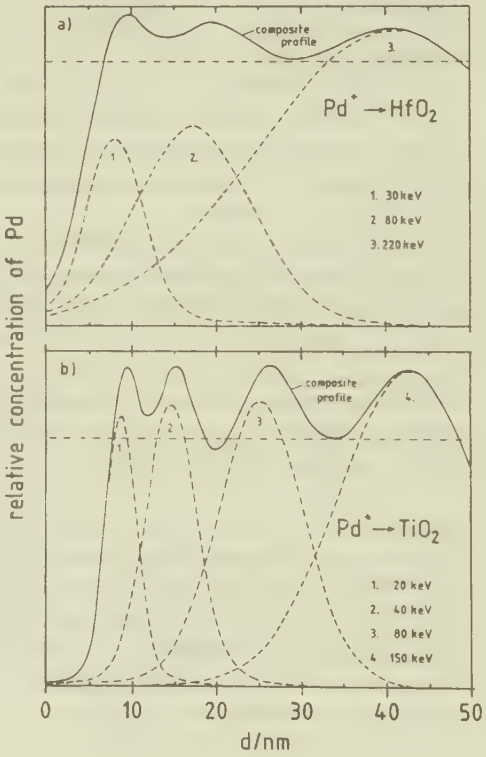
Berechnetes Konzentrationsprofil von Pd in

a) HfO_2 ;

30 keV, $4.49 \cdot 10^{14}$ cm^{-2}
80 keV, $9.45 \cdot 10^{14}$ cm^{-2}
220 keV, $3.26 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}

b) TiO_2 ;

20 keV, $4.42 \cdot 10^{14}$ cm^{-2}
40 keV, $7.54 \cdot 10^{14}$ cm^{-2}
80 keV, $1.24 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}
150 keV, $2.23 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}.



Die Prozentangaben in dieser Arbeit erfolgen in %-atom = %-at, d.h. die Konzentration der implantierten Ionen wird auf die vorher im Target vorhandenen Ionen bezogen. Für die übliche Konzentrationsangabe in at-% bedeutet dies:

$$c/\text{at-\%} = 100 \frac{c/\%\text{-at}}{100 + c/\%\text{-at}} \qquad \text{(bezogen auf alle Targetionen)}$$

bzw.

$$c/\text{at-\%} = 100 \frac{3c/\%\text{-at}}{100 + 3c/\%\text{-at}} \qquad \text{(bezogen auf die Metallionen)}$$

Die Ionenimplantation führte zu einer Veränderung der Farbe der Elektroden. In Tabelle 1.3.1 sind die verschiedenen Implantatkonzentrationen mit den dazugehörigen Farben zusammengestellt. Mit zunehmender Konzentration tritt eine Aufhellung ein, bei 10 %-at erscheinen die Elektroden farblos. Die Farbfolge entspricht einer abnehmenden Schichtdicke. RBS-Messungen (s.Kap.2.3) zeigten jedoch, daß die Schichtdicke durch die Ionenimplantation nicht merklich verringert wird.

Im Anhang sind in Tabelle A 1 die Ionenenergien und die Probenströme (= Implantationsströme = Dosisleistungen) aufgelistet, die ein Maß für die Geschwindigkeit darstellen, mit der die Implantation erfolgte.

Tabelle 1.3.1

Die Farbe der implantierten 20V-Passivschichten

	%	Element	Farbeindruck
Ti/TiO_2	-	--	tief blau
	0.1	Pd	tief blau mit violett
	0.5	Pd	rotviolett
	1	Pd	dunkelgelb
	10	Pd	farblos metallisch
	1	Fe	tief blau mit violett
	10	Fe	farblos metallisch
	1	Xe	goldgelb
Hf/HfO_2	-	--	dunkelgelb
	0.1	Pd	dunkelgelb
	1	Pd	gelb
	5	Pd	hellgelb
	10	Pd	farblos metallisch
	5	Xe	hellgelb

1.4 Thermische Nachbehandlung

Folgende Veränderungen sind durch eine thermische Nachbehandlung der Passivschichten zu erwarten:

- Verbesserung der Kristallinität
- Annäherung an die Stöchiometrie durch Eindiffusion von Sauerstoff und Oxidation der Metallionen niedrigerer Wertigkeit, z.B.

$$2\ Ti' + V_O^{\cdot\cdot} + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons 2\ Ti^{\times} + O_O^{\times} \qquad (17)$$

- Ausfällung des Implantats als Metall-cluster
- Bildung von Verbindungen zwischen Wirtsatomen und implantierten Ionen, z.B.

$$PdO + TiO_2 \rightarrow PdTiO_3 \qquad (18)$$

$$FeO + TiO_2 \rightarrow FeTiO_3$$

$$FeO + 2\ TiO_2 \rightarrow FeTi_2O_3$$

- Veränderungen der Konzentrationsprofile durch erhöhte effektive Diffusionskoeffizienten, die proportional zur Implantationsdosis sind /34/
- Bildung von Suboxiden an der Phasengrenze Metall/Oxid, z.B. nach Rkt.(11).

Je eine mit 1% Pd, Fe und Xe implantierte Ti-Passivschicht, eine ursprügliche Ti-Passivschicht und die mit 5% Xe implantierte Hf-Passivschicht wurden 3 Tage lang bei 400 °C in Luft getempert.

Allen Ti-Passivschichten war eine Farbänderung nach hellblau gemein:

	0%	1% Pd	1% Fe	1% Xe
vorher:	blau/violett	gelb	rot-violett	gelb
nachher:		hellblau		

Die Hf-Passivschicht erschien nachher bläulich/gelblich.

Eine weitere thermische Nachbehandlung für 24 h bei 600 °C in einer Argon-Atmosphäre verfärbte alle Elektroden grau. Lediglich die Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode schillerte zusätzlich in allen Farben. Der Glanz der Elektroden und also auch ihre Reflektivität war deutlich vermindert.

1.5 Nachpassivierung

Bei Elektrodenpotentialen unterhalb des Bildungspotentials (20 V) traten oft Passivierungseffekte auf. Diese können als nachträgliches Ausheilen von Inhomogenitäten und eine Wiederherstellung der Stöchiometrie aufgefaßt werden, z.B.:

- Oxidwachstum (Rkt.(1)) auf verdünnten Bereichen am Boden von Rissen oder Löchern.
- Migration von Sauerstoffehlstellen nach Rkt.(14).
- Migration von Kationen auf Zwischengitterplätzen.
- Oxidation von Donatoren.

Nachpassivierung im weiteren Sinn ist in den meisten Meßergebnissen enthalten, da bereits im Potentialbereich bis 2 V deutliche Veränderungen auftraten.

Die höchsten Elektrodenpotentiale, die nach der Ionenimplantation eingestellt wurden, betrugen 5 V.

2 Physikalische Untersuchungen

2.1 Morphologie und Farbe, Reflexionsspektren

Bei näherer Betrachtung der Passivschichten fiel auf, daß diese nicht ganz gleichmäßig gefärbt sind. Bereits bei einer Vergrößerung von 10:1 setzen sich verschieden gefärbte Bereiche voneinander ab. Abb.2.1.I zeigt eine blau erscheinende 20 V-Passivschicht auf Titan, die neben blauen Bereichen auch orangefarbene aufweist. Vorher - nach dem Elektropolieren - erschienen die Oberflächen homogen unstrukturiert.

Abb.2.1.I

Ti/TiO_2(20V)

50-fache Vergrößerung

Bei den einzelnen "Mosaiksteinen" handelt es sich wahrscheinlich um einzelne Kristallite der Metallfolie. Durch deren unterschiedliche kristallographische Orientierungen ist möglicherweise die Passivschicht ebenfalls unterschiedlich ausgebildet. Diese Unterschiede sind (bei einer Gesamtschichtdicke von maximal 50 nm) jedoch so gering, daß sie im Elektronenmikroskop nicht zu erkennen sind.

Einzelne Unebenheiten wie Krater wiesen Durchmesser von einigen µm auf und können von der Passivschicht nicht in ihrer Form verändert werden.

Dies zeigte sich besonders deutlich bei Dunkelfeldbeleuchtung: alle ursprünglichen und implantierten Ti-Passivschichten und die meisten Hf-Passivschichten erschienen schwarz mit hel-

len Punkten, d.h. die Oberfläche war mikroskopisch sehr glatt mit einem Rauhigkeitsfaktor von ca. 1.

Im Gegensatz dazu erschienen die mit 10 % Pd und einige der mit 5 % Pd (höhere Implantationsströme, vgl. Tab.A1) implantierten Hf-Passivschichten gut strukturiert, die Korngrenzen waren bei Normal- und Dunkelfeldbeleuchtung deutlich zu erkennen.

Die Farbaufhellung durch die Ionenimplantation ist proportional zur Implantatkonzentration und wird von den mikroskopischen Bildern bestätigt. Es hat jedoch den Anschein, als setzte sich die integrale, makroskopische Farbe aller Passivschichten aus drei bis vier mikroskopischen Farben zusammen, die dann in unterschiedlicher Gewichtung die verschiedenen Farben ergeben. Die Farben Rot und Grün treten nicht auf.

Auffallend ist, daß die Farbaufhellung genau in umgekehrter Richtung der Farbfolge während des Schichtwachstums (Gelb-Violett-Blau) entspricht.

Die mosaikartige Struktur der Oberfläche blieb selbst nach der Implantation der höchsten Pd-Konzentration erhalten; die farblos metallisch erscheinenden Oberflächen weisen im Lichtmikroskop neben farblosen Kristalliten auch schwach gelbe auf.

Nach dem Tempern bei 400 °C hatten alle Ti-Passivschichten eine hellblaue Farbe angenommen, mikroskopisch traten jetzt verschiedene Blautöne und Violett auf.

Nach dem Tempern bei 600 °C erschienen alle Ti-Passivschichten grau.

Die Hf/HfO_2(5%Xe)-Elektrode war nach dem Tempern bei 400 °C deutlich strukturiert mit verschieden hellen blauen Bereichen, nach weiterem Tempern bei 600 °C erschien sie ebenfalls grau.

Reflexionsspektren wurden mit monochromatischem Licht in situ parallel zum Photostrom aufgezeichnet (vgl.Kap.4.2.1). Die Intensität des von der Elektrode reflektierten Lichts I wurde mit einer Thermosäule CA 1 von Kipp & Zonen gemessen und auf

die eingestrahlte Intensität I_0 normiert.

In Abb.2.1.II sind die Reflexionsspektren einiger implantierter Passivschichten aufgetragen. Bei allen tritt im Bereich des sichtbaren Lichts ein breites Minimum auf. Dieses liegt jeweils bei der Wellenlänge, die der Komplementärfarbe der betreffenden Elektrode entspricht (vgl.Tab.1.3.1).

Die durch die verschiedenen Nachbehandlungen hervorgerufenen Farbänderungen spiegeln sich deutlich in den Spektren wider (Abb.2.1.III). Das Minimum im Spektrum der reduktiv abgetragenen Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode ist zu höheren Energien verschoben. Im lang- und kurzwelligen Bereich ist der Verlauf des Spektrums kaum verändert.

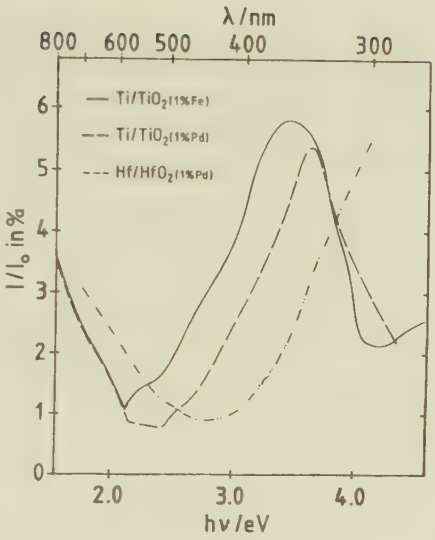


Abb.2.1.II Reflexionsspektren implantierter Ti- und Hf-Passivschichten

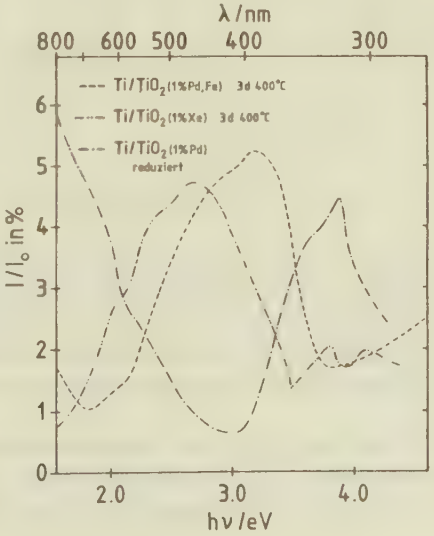


Abb.2.1.III
Reflexionsspektren der nachbehandelten implantierten Ti- und Hf-Passivschichten.

Bei den drei bei 400°C getemperten Ti-Passivschichten hat eine Verschiebung des Minimums zu kleineren Energien stattgefunden, besonders stark ist sie bei der Xe-implantierten Elektrode. Die Farbe läßt sich wiederum recht gut mit den Reflexionsminima korrelieren.

Das Spektrum der getemperten Hf/HfO_2(5%Xe)-Elektrode weist keine ausgeprägten Extremwerte auf.

Die Spektren der ursprünglichen und der getemperten Ti-Passivschichten gleichen Elektroreflexionsspektren, die von CVD-Schichten, die bei 25 und 400 °C getempert worden waren /40/ und von im Vakuum aufgedampften, 112 nm dicken Schichten /41/ erhalten wurden.

Die weitverbreitete Ansicht, daß es sich bei der Farbe der Ti- und Hf-Passivschichten um eine Interferenzerscheinung handelt /31,32,33/, erscheint höchst zweifelhaft; denn wegen der sehr geringen Schichtdicke wäre ein sehr großer Brechungsindex nötig, da für die Extrema bei senkrechtem Lichteinfall gilt:

$$\lambda_{max} = 2\,nd\,/\,(m + 1/2) \qquad (2.1.1a)$$

$$\lambda_{min} = 2\,nd\,/\,m \quad \text{oder umgekehrt,} \qquad (2.1.1b)$$

mit n : Brechungsindex
d : Schichtdicke
m : Ordnung der Interferenz .

Mit n = 2.5 /1/ und d = 40 nm ergäbe sich für TiO_2 im sichtbaren Bereich lediglich ein Maximum bei λ = 400 nm, für HfO_2 mit n = 2.09 /31/ und d = 42 nm ein Maximum bei λ = 344 nm. Außerdem ist die Farbe der Elektroden vom Winkel des einfallenden Lichts nahezu unabhängig.

Eine Interpretation der makroskopischen wie der mikroskopischen Farben als Eigenfarben (Reflexionsfarben) muß zum einen die spektrale Verteilung der Lichtquelle, zum andern die spek-

trale Empfindlichkeit des Empfängers (hier: des menschlichen Auges) berücksichtigen /42/. Aus dem Produkt von reflektiertem Licht, relativer Lichtintensität und relativer Empfindlichkeit des Auges ergibt sich dann schließlich die korrigierte Spektralverteilung der Farbe.

In Abb.2.1.IV ist diese zusammen mit den Spektralbereichen der Farbempfindung /43/ dargestellt. Durch die Empfindlichkeit des menschlichen Auges ergibt sich ein völlig neues Bild:

Alle Spektren haben etwa zwischen 530 und 560 nm ein Maximum und weisen bei 600 nm ein relatives Maximum bzw. eine Schulter auf. Die Schichten müßten dementsprechend bei Tageslicht grün oder gelb aussehen. Da dies nicht der Fall ist, muß die tiefe Blaufärbung der Elektroden eine andere Ursache haben.

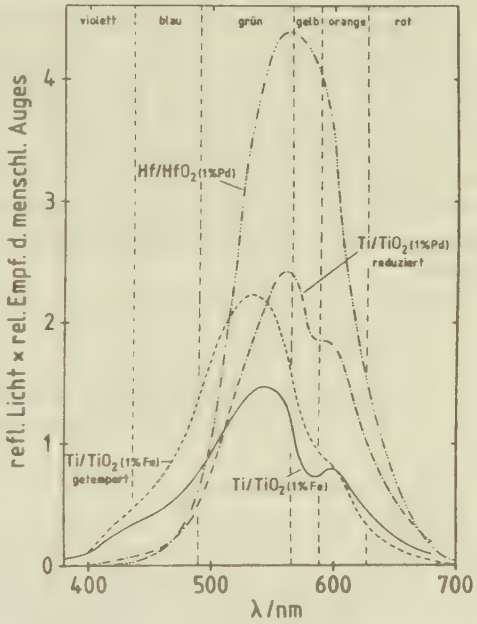


Abb.2.1.IV Korrigierte Reflexionsspektren.

Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz ist eine parallel zur Reflexion auftretende Photolumineszenz. Da nur die Leistung des reflektierten Lichts, nicht seine spektrale Verteilung untersucht werden konnte, kann in dem "reflektierten" Licht auch Licht anderer (nicht eingestrahlter) Energie enthalten sein.

Es wäre also möglich, daß das grüne Licht eine rote und das (ultra-)violette eine blaue Lumineszenz anregt. Die Anregung dieser Lumineszenzen mit UV-Licht (300 nm) ist möglich (vgl.

Kap.2.2). So könnte die Kombination dieser beiden Farben von den entgegengesetzten Enden des sichtbaren Spektralbereichs u.a. die "Purpurfarbe" Rot-violett ergeben.

Als Ursache für die Farbe von Zunderschichten auf Titan wurde von Hauffe /44/ ein F-Zentrum vermutet. Ein Elektron wird aus einer O^{2-}-Fehlstelle in das Leitungsband angeregt. Durch den Stokes-shift (vgl.Kap.4.7) erfolgt bei der Rekombination die Emission eines Photons niedrigerer Energie. Die blaue Farbe der Ti-Passivschichten könnte durch eine Absorption orangefarbenen Lichts (E = 2 eV), die gelbe Farbe der Hf-Passivschichten durch eine Absorption violetten Lichts (E = 3 eV) hervorgerufen werden.

2.2 Rutherford-Backscattering Spectroscopy (RBS)

Die RBS ist eine zerstörungsfreie Analysenmethode, die die Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung einer Oberflächenschicht von bis zu 1 µm Dicke ermöglicht /45, 46/. Die Spektren wurden von Herrn Dr.O.Meyer im Institut für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe aufgenommen.

Die RBS benutzt die elastische Rutherford-Rückstreuung, die He-Ionen an Festkörperatomen erfahren. Dazu werden die Ionen mit einer Energie von 1 bis 5 MeV auf den Festkörper geschossen. Der überwiegende Anteil wird implantiert bzw. durchdringt die Probe. Ein kleiner Teil wird elastisch an den Atomkernen rückgestreut und kann anschließend auf seine Energie untersucht und gezählt werden.

Da die He-Ionen auf ihrer Bahn im Festkörper Energie in kleinen Portionen abgeben, ergibt die Analyse ihrer Energieverteilung

- wieviele He-Ionen
- an welchem Atomkern,
- aus welcher Tiefe zurückgestreut werden.

Die Zahl der rückgestreuten Ionen ist dabei proportional zu den vorhandenen Atomen (Ionen). Der Energieverlust $\Delta E = E_1 - E_0$, den das He-Ion bei der unmittelbaren Rückstreuung an der Oberfläche erleidet, ist der kleinstmögliche und hängt in einfacher Weise von den Kernmassen der Stoßpartner ab /77/:

$$E_1 = k^2 E_0$$

$$k = \frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)}{M_1 + M_2} \qquad (2.2.1)$$

mit M_1 : Masse des rückgestreuten Ions
M_2 : Masse des Targetatoms
θ : Streuwinkel im Laborsystem, hier 165° .

Alle weiter eindringenden He-Ionen besitzen nach dem Verlassen des Festkörpers eine geringere Energie. Im Rückstreuspektrum ist dadurch die Oberfläche für jedes Element festgelegt. Mit Hilfe des Rückstreuenergieverlustparameters S ist dann die Festlegung einer Tiefenskala (für jedes Element getrennt) möglich:

$$\Delta E = S \cdot x \qquad (2.2.2)$$

Entsprechend ihrer Kernmasse treten die leichten Elemente bei niedrigen, die schweren Elemente bei hohen Energien im Spektrum auf. Mit Hilfe des Rückstreuquerschnitts σ ist schließlich die Bestimmung des Verhältnisses zweier in der Schicht vorhandener Elemente möglich:

$$\Delta E = S \cdot x \qquad \frac{N_A}{N_B} = \frac{H_A}{H_B} \cdot \frac{S_A^{AB}}{S_B^{AB}} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \qquad (2.2.3)$$

mit N : Zahl der Atome (Ionen)
H : Rückstreuausbeute (≙ Fläche unter dem Rückstreusignal)

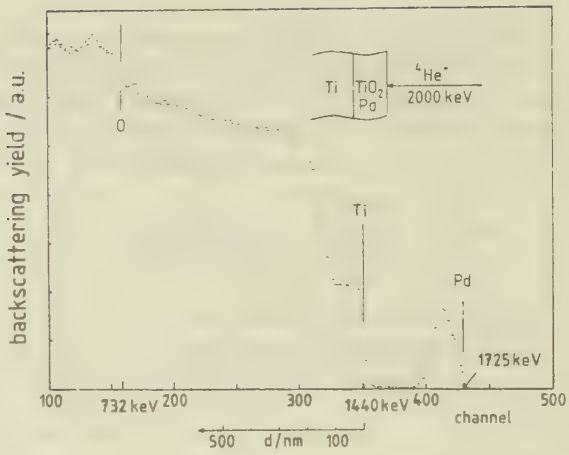


Abb.2.2.I

Rückstreuspektrum einer Ti/TiO_2(80V)-Elektrode
a) vor
b) nach
der Implantation von Pd.

Abb.2.2.I zeigt das RB-Spektrum einer 80V-Passivschicht auf Titan vor und nach der Implantation von Palladium. Der Rückstreuquerschnitt der Ti-Atome ist viel größer als der der O-Atome. Da das Signal (Zählrate) proportional zur Dichte des Elements ist, ist die Oxidschicht als Stufe zu erkennen.

Das O-Signal ist dem Ti-Plateau überlagert. An der fast rechteckigen Form ist zu erkennen, daß es sich bei der Passivschicht um eine homogene ebene Schicht handelt. Sie hat eine Dicke von 160 nm.

Nach der Ionenimplantation erscheint das Rückstreuspektrum nur an einer Stelle verändert, der Pd-Peak bei hohen Energien ist dazu gekommen. Es ist zu erkennen, daß die Pd-Konzentration unmittelbar an der Oberfläche sehr klein, vielleicht sogar Null ist. Aus den Rückstreuausbeuten von Sauerstoff und Titan ergibt sich mit Gl.(2.2.3) ein Verhältnis Sauerstoff zu Titan von 2. Die Pd-Dosis beträgt $4.7 \cdot 10^{16}/cm^2$. Bei einer Oxidschichtdicke von 160 nm entspricht das einer durchschnittlichen Konzentration von etwa 3 %-atom bezüglich Titan und Sauerstoff, d.h. ca. jedes 10. Metallatom ist ein Palladiumatom.

2.3 X-ray Induced Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Mit Hilfe der röntgeninduzierten Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) ist es möglich, eine Oberfläche auf ihre chemische Zusammensetzung qualitativ und (mit Einschränkungen) quantitativ zu untersuchen. Die Oberflächenspezifität dieser Methode hängt von der Energie der Photoelektronen ab, deren mittlere Ausdringtiefe etwa 1 bis 10 nm beträgt /47/.

Durch die chemische Verschiebung, die die Energie eines Photoelektrons durch dessen Umgebung erfährt, können in vielen Fällen verschiedene Oxidationsstufen des untersuchten Elements unterschieden werden/48/.

Die Untersuchungen wurden an einem ESCALAB der Firma VG durchgeführt. Die verwendete Röntgenstrahlung war Mg K_α , mit E = 1254 eV.

Die sukzessive Abtragung der Passivschichten erfolgte durch den Beschuß der Oberfläche mit 5 keV Argon-Ionen.

In Tabelle 2.3.1 sind die Daten der untersuchten Elemente zusammengestellt. Die größtmögliche Informationstiefe beträgt etwa das Dreifache der mittleren freien Weglänge, denn aus dieser Tiefe erreichen nur noch 5% der Photoelektronen das Vakuum und damit den Analysator. Sie liegt für die untersuchten Elektroden bei ca. 6 bis 8.5 nm. Das entspricht knapp 20% der gesamten Oxidschicht.

Abb.2.3.I zeigt den Pd-Peak des XP-Spektrums je einer Ti/TiO_2(10%Pd)- und Hf/HfO_2(5%Pd)-Elektrode, jeweils im Vergleich zum reinen Palladium. Im Spektrum der Ti-Passivschicht sind zwei Peaks mit einem Abstand von fast 3 eV zu erkennen. Möglicherweise handelt es sich um Palladium der Oxidationsstufen +2 und +4. Allerdings wird die chemische Verschiebung zwischen diesen beiden Oxidationsstufen mit nur 2 eV angegeben /61/, sodaß hier auch ein Aufladungseffekt vorliegen könnte; denn nach kurzem Ansputtern (s.u.) trat nur noch ein Peak auf.

Tabelle 2.3.1

Bindungsenergie E_B , kinetische Energie E_{kin} ,mittlere freie Weglänge der Photoelektronen λ_e und relativer Photoionisationsquerschnitt σ /47/

Photoelektron	E_B/eV	E_{kin}/eV	λ_e(Me)/nm	λ_e(Ox)/nm	σ
O 1s	531	743	1.07	2.14	2.85
Ti $2p_{3/2}$	458	816	1.16	2.32	5.22
Hf $4d_{5/2}$	214	1040	1.25	2.5	7.42
$4f_{7/2}$	20	1254	1.42	2.84	4.45
Pd $3d_{5/2}$	335	939	1.23	2.46	9.54

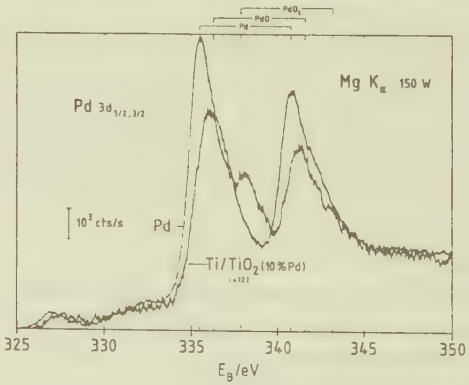


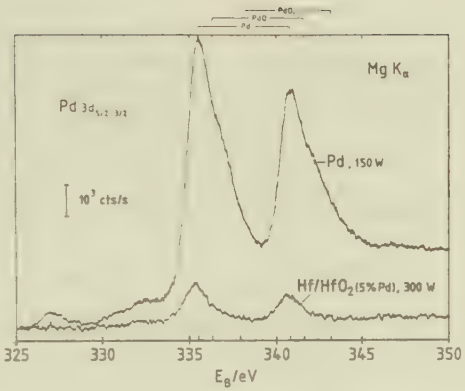
Abb.2.3.I a)

XP-Spektren der Pd 3d - Photoelektronen; Ti/TiO_2(10%Pd) und Pd.

Im Spektrum der Hf-Passivschicht ist nur ein Peak zu erkennen, seine Lage entspricht metallischem Palladium. Er erscheint jedoch relativ breit, sodaß auch zwei dicht zusammenliegende, nicht aufgelöste Peaks vorliegen können. Die Differenz der chemischen Verschiebungen von Pd^0 und Pd^{2+} beträgt nämlich weniger als 1 eV.

Abb.2.3.I b)

XP-Spektren der Pd 3d -Photoelektronen; Hf/HfO_2(5%Pd) und Pd. Die Pd-Elektrode wurde zuvor bis +1.8 V polarisiert.



Ein Vergleich der Spektren von ursprünglicher und Pd-implantierter Passivschicht zeigt, daß die Ti- bzw. Hf-Peaks an derselben Stelle auftreten. Das bedeutet, daß die Oxidationsstufe der Metallionen zumindest nicht merklich verändert wurde, also die Stöchiometrie erhalten blieb.

Die quantitative Analyse sollte dazu dienen, die Stöchiometrie der Passivschicht, sowie die Implantationskonzentration zu verifizieren. Für die Intensität eines XP-Signals der Atomsorte i aus der Tiefe z gilt:

$$I(z) = K \cdot \sigma_i \cdot D_i \int_0^z \exp(-z/\lambda_e) dz \qquad (2.3.1)$$

mit K : Konstante, die die Transmissionsfunktion des Analysators und die Intensität der Röntgenstrahlung enthält,

σ_i : Photoionisationsquerschnitt,

D : Dichte des Elements und

λ_e : mittlere freie Weglänge des Photoelektrons.

Bei konstanter Paßenergie ist die Intensität proportional zur Transmissionsfunktion T (Gl.(2.3.2)), andererseits gilt in erster Näherung für alle hier untersuchten Photoelektronen /60/ Gl.(2.3.3):

$$I \propto T \propto \sqrt{E_{kin}} \qquad (2.3.2)$$

$$\lambda_e = B\sqrt{E_{kin}} \qquad (2.3.3)$$

Für homogene Substanzen vereinfacht sich Gl.2.3.1 wegen $z \gg \lambda_e$:

$$I_i = K \cdot D_i \sigma_i \lambda_{e,i} = T_i K' \cdot D_i \sigma_i \lambda_{e,i} \qquad (2.3.4)$$

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung einer Probe wird der Quotient der Intensitäten zweier Bestandteile gebildet:

$$I_1/I_2 = \sigma_1 D_1 \lambda_{e,1} T_1 / \sigma_2 D_2 \lambda_{e,2} T_2$$

Mit Gl.(2.3.2) und (2.3.3) folgt

$$I_1/I_2 = \sigma_1 D_1 / \sigma_2 D_2 \qquad \text{und}$$

$$n_1/n_2 = I_1 \sigma_2 / I_2 \sigma_1 = I_1/\sigma_1 : I_2/\sigma_2 = I_1' : I_2' \,. \qquad (2.3.5)$$

Diese einfache Beziehung gilt exakt nur, wenn die untersuchte Schicht in einer Dicke von mehr als dem Dreifachen der größten mittleren freien Weglänge homogen ist.

Beträgt die Dichte (Konzentration) eines Elements an der Oberfläche $D_{O,i} < D_i$ und steigt sie linear mit der Entfernung z von der Oberfläche an, muß Gl.(2.3.1) entsprechend erweitert werden:

$$I(z) = K \cdot \sigma_i D_{O,i} \int_0^z (1+bz) \exp(-z/\lambda_e) dz \qquad (2.3.6)$$

mit

D_i : Dichte des Elements i an der Oberfläche
b : Steigung des Konzentrationsgradienten in 1/nm .

Die Integration ergibt für $z > 4\lambda_e$ wegen $\int_0^4 (\,)dz \cong \int_0^\infty (\,)dz$

$$I \quad K \cdot \sigma_i D_{O,i} \lambda_{e,i} (1+b\lambda_{e,i}) \,. \qquad (2.3.7)$$

Das Signal des entsprechenden Elements ist also größer als es seiner Konzentration an der Oberfläche entspricht. Im Fall der ionenimplantierten Ti- und Hf-Passivschichten muß mit einem

ähnlichen Konzentrationsgradienten des Implantats gerechnet werden, der durch die Präparation vorgegeben worden ist (vgl. Abb.1.3.I). Die Berechnung der Konzentrationsprofile zeigt, daß die mittlere Konzentration erst in einer Tiefe von 7 bis 8 nm erreicht werden sollte. Die berechnete Steigung beträgt für die Implantation von Pd in TiO_2 etwa 0.3 bis 1, sodaß sich mit λ_e = 2.5 nm

$$I_{Pd} \geq 2\ K \cdot \sigma_{Pd} D_{O,Pd} \lambda_{e,Pd} \quad \text{ergibt.} \qquad (2.3.8)$$

Der Vergleich mit Gl.(2.3.4) zeigt, daß in diesem Fall etwa das Doppelte der an der Oberfläche wirklich vorhandenen Konzentration gemessen würde.

Die Bestimmung der Zusammensetzung erfolgt im folgenden nach Gl.(2.3.5).

Die Verifizierung der Stöchiometrie MeO_x mit x=2 erwies sich als schwierig, da die Grundlinie des Ti-Peaks nicht eindeutig zu bestimmen war und das O-Signal sich aus den Peaks von oxidischem und adsorbiertem Sauerstoff (-OH) zusammensetzte.

Für eine Ti-Passivschicht, die bei 12V gebildet worden war, und für die mit 10% Pd implantierte Ti-Passivschicht ergab sich ein leichter Überschuß von Sauerstoff mit x ≅ 2.2. Dieser Wert, der auch nach dem Ansputtern nur unwesentlich geringer wurde (vgl.Abb.2.3.II), bedeutete einen mehr als 10%igen Sauerstoffüberschuß und hätte eine hochdotierte p-leitende Oberfläche zur Folge.

Durch die Implantation von mehr als 10^{15} Kr-Ionen/cm^2 findet aber eine Reduktion von TiO_2 zu Ti_2O_3 statt /49/, sodaß als genereller Trend eher ein Sauerstoff-Defizit zu erwarten ist.

Dieser ergab sich für die Hf-Passivschichten vor und nach der Ionenimplantation mit x ≤ 1.9.

Der Pd-Gehalt der Passivschichten kann mit Hilfe zweier verschiedener Methoden bestimmt werden, einmal durch den Vergleich der Pd- und Ti- bzw. Hf-Peakflächen unter Berücksichtigung der Photoionisationsquerschnitte oder durch den Vergleich der Pd-Peakflächen von implantierter Passivschicht und reinem Pd.

Im ersten Fall sollte dieses Verhältnis genau das Dreifache der Implantatkonzentration c betragen, da diese in %-atom auf alle vorhandenen Atome bezogen ist, also z.B.

$$I_{Pd}/\sigma_{Pd} : I_{Ti}/\sigma_{Ti} = I'_{Pd} : I'_{Ti} = 3\, c_{Pd} \quad .$$

Im zweiten Fall muß natürlich die (voraussichtlich) nach der Implantation vorliegende Zusammensetzung berücksichtigt werden, da letztlich der Molenbruch x_{imp} des Palladiums bestimmt wird:

$$x_{imp} = c/(100 + c) \quad .$$

In Tabelle 2.3.2 sind die Ergebnisse der beiden verschiedenen Methoden zusammengestellt. Es fällt auf, daß die Werte, die sich durch die Normierung auf den Pd-Standard ergeben, etwa den Vorgaben entsprechen, während der Bezug auf Ti bzw. Hf nur 1/5 bis 1/2 ergibt. Die niedrigen Werte entsprechen den Erwartungen, da ja ein Konzentrationsgradient implantiert worden ist. Unter Berücksichtigung der Gl.(2.3.8) ergeben sich schließlich für die an der Oberfläche vorliegenden Pd-Konzentionen 1/10 bzw. 1/4 der durchschnittlichen Konzentration.

Tabelle 2.3.2

Verifizierung des Pd-Gehalts

Elektrode	%	Impl.	Pd:Pd(Standard)=x_{imp} Soll	Ist	$n_{Pd}:n_{Me}$ Soll	Ist
Ti/TiO_2 nach 0.3 mC Ar	10	Pd	0.0909	0.086	0.30	0.097
					0.30	0.0606
Hf/HfO_2	5	Pd	0.0476	0.056	0.15	0.063
			0.0476	0.057	0.15	0.071

Der Vergleich mit den berechneten Profilen (Abb.1.3.I) zeigt, daß dieser Wert im Fall der Hf-Passivschicht etwa der Vorgabe entspricht. In der Ti-Passivschicht wurde jedoch mehr Palladium als erwartet gefunden.

Die anscheinende Diskrepanz zwischen den beiden Methoden ergibt sich daraus, daß die Ausdringtiefe der Photoelektronen im Metall nur etwa die Hälfte der Ausdringtiefe im Oxid beträgt. Berücksichtigt man weiterhin, daß diese implantierten Passivschichten wahrscheinlich eine geringere Dichte als die massiven Oxide aufweisen, ist die Annahme plausibel, daß die Ausdringtiefe der Elektronen noch größer ist.

Zur Bestimmung des Pd-Tiefenprofils der mit 10% Pd implanten Ti-Passivschicht wurde diese nach und nach durch den Beschuß mit Ar-Ionen abgetragen und zwischen den Abtragungen auf ihre Zusammensetzung analysiert.

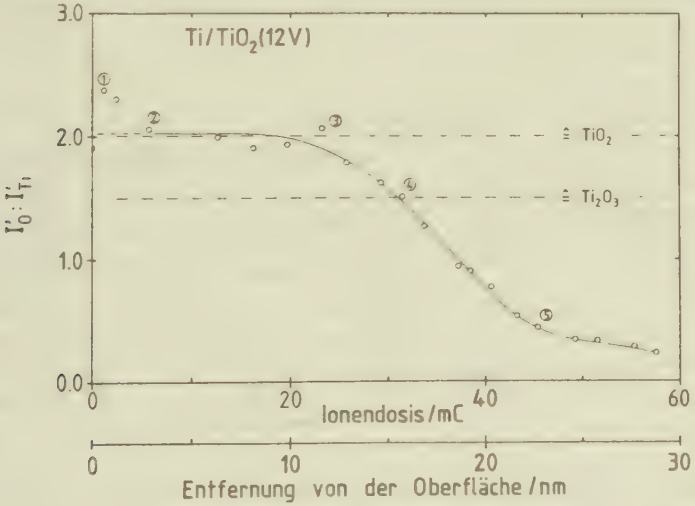


Abb.2.3.II Das Verhältnis O:Ti einer Ti-Passivschicht als Funktion der Ar-Ionendosis. Mit der Annahme einer konstanten Abtragsgeschwindigkeit ergibt sich die mit eingezeichnete Tiefenskala; ε_p = 12 V, d = 24 nm.

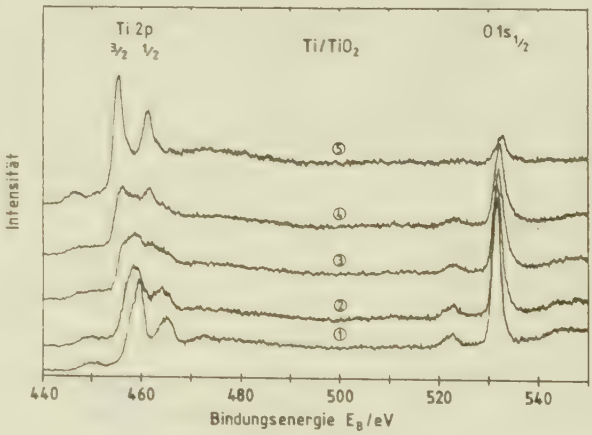
Dazu war zunächst eine Bestimmung der Abtragsgeschwindigkeit einer reinen Passivschicht erforderlich. In Abb.2.3.II ist das Verhältnis Sauerstoff : Titan als Funktion der Ionendosis von Argon für eine 12 V-Passivschicht aufgetragen. Bei Ionendosen bis 22 mC beträgt das Verhältnis etwa 2 und sinkt dann auf Werte unter 0.5 (>40 mC).

Die Phasengrenze Oxid/Metall deutet sich in der steilen Flanke von 30 bis 40 mC an. Aus der Extrapolation auf die Abszisse und der Schichtdicke resultiert eine Abtragsgeschwindigkeit von etwa 0.5 nm/mC, entsprechend 2 mC/nm.

Die konstante Zusammensetzung bis zu einer Ionendosis von 22 mC bedeutet allerdings nicht, daß die Stöchiometrie ebenfalls konstant bleibt. Aus Abb.2.3.III ist zu folgern, daß Titan bereits nach 6 mC (Index "2" in Abb.2.4.II) auch in der Oxida-

Abb.2.3.III

Lage der Ti 2p- und O 1s-Peaks einer 12V-Passivschicht als Funktion der Ionendosis;
1: 1.2 mC
2: 5.8 mC
3: 23.3 mC
4: 31.4 mC
5: 45.5 mC.



tionsstufe +3 vorliegt. Nach 23 mC (Index "3") deutet sich bereits metallisches Titan oder TiO an. Wegen der geringen Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen, 1.4 eV /50/, ist die Zuordnung unsicher. Dennoch beträgt das Verhältnis O:Ti an dieser Stelle des Tiefenprofils noch immer 2. Nach dem gemessenen Profil ergäbe sich erst bei ca. 32 mC die stöchiometrische Zusammensetzung Ti_2O_3 (Index "4"). Die Analyse des Ti-Peaks er-

gibt dagegen schon etwa gleichviel Ti und Ti_2O_3.

Die komplette Reduktion von TiO_2 zu (kristallinem) Ti_2O_3 an der Oberfläche wurde nach einer Dosis von $1.3 \cdot 10^{17}$ Kr-Ionen/cm^2 gefunden, die Einstellung des Sputter-Gleichgewichts bereits bei einer Dosis von $7 \cdot 10^{15}$ /49/. Als Mechanismus für die Bildung von Ti_2O_3 wurde der bevorzugte Abtrag von Sauerstoff diskutiert, wobei Keimbildungsprozesse für die beobachtete Verzögerung verantwortlich sein sollen.

Die Ionendosis von 23 mC, nach der Ti_2O_3 im Spektrum auftrat, entspricht $1.4 \cdot 10^{17}$ Ar-Ionen/cm^2 und stimmt somit überraschend gut mit den $1.3 \cdot 10^{17}$ Kr-Ionen/cm^2 überein. Der restliche Sauerstoff -das Verhältnis O : Ti beträgt 2 statt 1.5- befindet sich wahrscheinlich nach wie vor im Oxid, jedoch bevorzugt auf Zwischengitterplätzen in stark gestörten Kristallbereichen /51/.

Andererseits birgt die Auswertung der Ti-Peaks wahrschein-

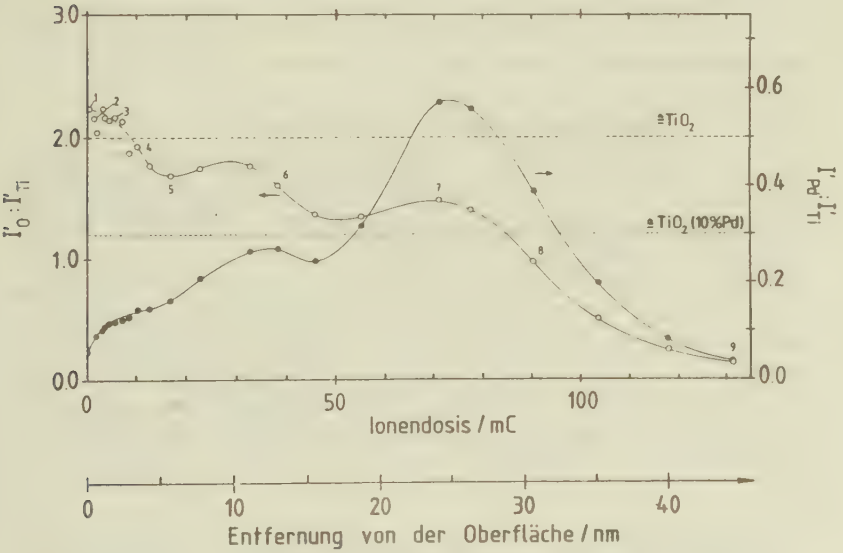


Abb.2.3.IV Die Tiefenprofile von Sauerstoff (linke Skala) und Palladium (rechte Skala), normiert auf Titan, in einer mit 10% Pd implantierten Ti-Passivschicht; d = 40 nm.

lich einen systematischen Fehler, der zu einem zu großen O:Ti-Verhältnis führte.

In Abb.2.3.IV ist für die implantierte Passivschicht außer dem Verhältnis Pd:Ti wiederum das Verhältnis O:Ti aufgetragen. Letzteres sank erst nachdem die Schicht mit 9 mC Ar-Ionen beschossen worden war auf 2. Im Gegensatz zur ursprünglichen Passivschicht trat hier kein Plateau bei 2.0 auf, sondern das Konzentrationsverhältnis schwankte in einem weiten Bereich um 1.5.

Das könnte zwar bedeuten, daß die Passivschicht bis auf einen oberflächennahen Bereich durch die Ionenimplantation zu Ti_2O_3 reduziert worden ist, andererseits ist auch ein abweichendes Abtragsverhalten wie z.B. bevorzugter Abtrag von Sauerstoff möglich, sodaß Ti_2O_3 erst während des Sputtervorgangs gebildet würde.

Extrapoliert man wiederum die abfallende Flanke, ergibt sich eine Abtragsgeschwindigkeit von nur 0.34 nm/mC, entsprechend 2.95 mC/nm.

Abb.2.3.V zeigt die Veränderungen der chemischen Verschiebung der Ti 2p-Photoelektronen während der Aufnahme des Tiefenprofils. Schon nach kurzzeitigem Ar-Beschuß (1.56 mC,Index "2") ist eine Verbreiterung der Peaks zu kleineren Bindungsenergien festzustellen. Nach 5.76 mC (das O:Ti-Verhältnis liegt immer noch über 2, Index "3") sind schon zwei neue Peaks (wahrscheinlich Ti^{3+}) zu erkennen, die im weiteren Verlauf immer deutlicher hervortreten und schließlich zu kleineren Bindungsenergien (metallisches Titan) verschoben werden. Diese Verschiebung scheint bereits nach einem Beschuß mit 90 mC Ar-Ionen (Index "8" in Abb.2.3.IV) abgeschlossen zu sein, sodaß angenommen werden muß, daß der noch vorhandene Sauerstoff im Metall gelöst vorliegt.

Das Verhältnis Pd:Ti steigt von der Oberfläche allmählich an und erreicht bei einem Drittel der Oxidschicht fast den durchschnittlichen Wert. Mittelt man das Verhältnis über die gesamte Oxidschicht ($\hat{=}$ 118 mC), ergibt sich etwa der Sollwert. Im Vergleich zum berechneten Implantationsprofil ist die Konzentra-

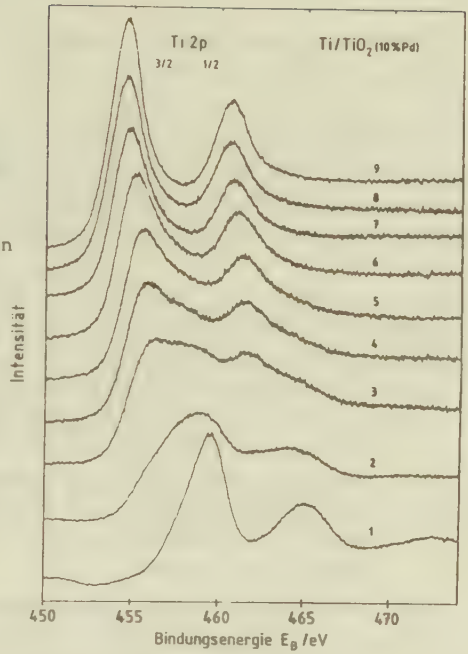


Abb.2.3.V

Lage der Ti 2p-Peaks der Ti/TiO_2(10%Pd)-Elektrode als Funktion der Ionendosis;

1: 0.3 mC
2: 1.56 mC
3: 5.76 mC
4: 10.0 mC
5: 16.7 mC
6: 38.2 mC
7: 71.1 mC
8: 90.4 mC
9:131.3 mC.

tionsverteilung deutlich zu größeren Tiefen verschoben.

Das beruht möglicherweise auf der Reihenfolge der einzelnen Implantationsschritte. Da zunächst die Ionen mit der höchsten Energie implantiert wurden, könnte die Oxidschicht so stark gestört sein, daß in den folgenden Schritten die Ionen geringerer Energie über die berechnete Tiefe hinaus eindringen können.

Das Fehlen eines steilen Konzentrationsgradienten unmittelbar an der Oberfläche hängt möglicherweise ebenfalls mit diesem Effekt zusammen, außerdem dürfte die wirkliche Konzentration an der Oberfläche deutlich unterhalb der gemessenen liegen (vgl. Gl.(2.3.8).

Beim Vergleich der Verhältnisse O:Ti und Pd:Ti fällt auf, daß beide bei etwa denselben Ionendosen Minima und Maxima aufweisen. Das deutet darauf hin, daß Palladium an Sauerstoff gebunden ist. Dieser müßte dann bevorzugt abgetragen werden, da das Pd:O-Verhältnis stetig bis 75 mC ansteigt.

3 Elektrochemische Untersuchungen

Mit Hilfe elektrochemischer Methoden ist es - wie bereits in der Einleitung erwähnt - möglich, die elektronische Leitfähigkeit der Passivschicht und die Verteilung der Ladung in ihr zu bestimmen, sowie Reaktionen der Passivschicht, d.h. ihre Veränderung zu verfolgen.

Als Methoden wurden angewandt:

A) Die Messung des Stroms als Funktion des Elektrodenpotentials (Aufnahme von Stromspannungskurven)

a) im Grundelektrolyt ; Hierbei werden Reaktionen der Elektrode mit dem Elektrolyt, z.B. Oxidbildung/Oxidreduktion erfaßt (3.2 Instationäre Prozesse) oder die Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten, Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung (3.4.4 'Inner sphere'-Reaktionen).

b) im Redoxelektrolyt ; der nach der Zugabe eines Redoxsystems gemessene Stromanstieg wird allein dem Elektronentransfer zugeschrieben, da weder die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichts noch eine chemische Reaktion eine Rolle spielen (3.4.3 'Outer-sphere'-Reaktionen).

b') im Redoxelektrolyt als Funktion der Temperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergien (Kap.3.4.2.4).

B) Die Messung der Elektrodenkapazität als Funktion des Elektrodenpotentials zur Bestimmung des Flachbandpotentials und der Donatorkonzentration (Kap.3.3).

C) Die Messungen des Photostroms
- als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts
- als Funktion des Elektrodenpotentials

werden in Kap.4 behandelt.

3.1 Experimentelles

Die Apparatur bestand aus einer elektrochemischen Zelle und der elektronischen Meßeinrichtung.

Die thermostatisierbare Zelle enthielt außer der Meßelektrode eine Gegenelektrode aus Pt-Draht und eine Elektrolytbrücke zur $Hg/Hg_2SO_4/0.5\ m\ H_2SO_4$-Bezugselektrode. Der Elektrolyt wurde mit Stickstoff (99.999%) gespült.

Die Messung des Elektrodenpotentials als Potentialdifferenz zwischen Bezugs- und Meßelektrode erfolgte mit Hilfe eines Impedanzwandlers. Das Potential der Bezugselektrode beträgt bezüglich der Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) bei Kontakt mit $0.5m\ H_2SO_4$ $\varepsilon = 0.680$ V und bei Kontakt mit $1m\ HClO_4$ $\varepsilon = 0.689$ V.

Alle Potentialangaben in dieser Arbeit beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode.

Der Strom wurde als Spannungsabfall an einem variablen Widerstand (R = 100 bis 1MΩ in 10er-Schritten) mit einem Differenzverstärker gemessen.

Zur Messung der Impedanz unter potentiostatischen Bedingungen wurde über einen Spannungsaddierer eine Wechselspannung (U_{eff} = 0.316 mV, f = 1 kHz) der Sollspannung überlagert. Durch phasenempfindliche Verstärker ist die Bestimmung der kapazitiven und ohmschen Komponenten der Impedanz möglich.

Eine detailierte Beschreibung der einzelnen Komponenten der Meßanordnung ist in /52/ und /30/ zu finden.

Als Grundelektrolyt diente $1m\ HClO_4$ oder $0.5m\ H_2SO_4$. Die Redoxsysteme Fe^{2+}/Fe^{3+} und Ce^{3+}/Ce^{4+} wurden in Form ihrer Sulfate zugesetzt, da die Chloride die Korrosion begünstigen. Die verdünnten Säuren wurden aus den konzentrierten Säuren (p.a.-Qualität) durch Verdünnen mit dreifach destilliertem Wasser hergestellt. Die Standard-Temperatur des Elektrolyten betrug 25.0 ± 0.2 °C.

3.1.1 Praktische Durchführung

Die Größe des Redoxstroms wurde einerseits aus der Differenz der potentiodynamischen Strom-Spannungs-Kurven mit und ohne Redoxsystem bestimmt, andererseits potentiostatisch unter Vernachlässigung des Grundstroms.

Im Fall der Wasserstoffentwicklung wurden die stationären Werte der Stromdichte im Grundelektrolyt ausgewertet, im Fall der Sauerstoffentwicklung die potentiodynamischen. Da die Sauerstoffentwicklung fast immer von anderen instationären Prozessen, z.B. Nachpassivierung, überlagert ist, wurden ausschließlich die Werte nach Erreichen des maximalen Elektrodenpotentials ausgewertet. Dann gilt in guter Näherung:

$$i_{mess} = i_{O_2} + i_C \qquad (3.1.1)$$

mit i_{mess} : gemessene Stromdichte
i_{O_2} : Stromdichte der Sauerstoffentwicklung
i_C : kapazitiver Umladestrom .

Oft ließ sich eine Veränderung der Elektrode während der Messung nicht vermeiden, sodaß die Meßwerte von der Vorgeschichte der Elektrode abhingen.

Die in potentiodynamischen Meßwerten enthaltenen Störströme können durch eine stufenweise potentiostatische Messung ausgeschaltet werden. Dennoch kann auch mit dieser Methode nicht verhindert werden, daß sich die Elektrode von einem Meßpunkt zum andern verändert.

3.2 Instationäre Prozesse

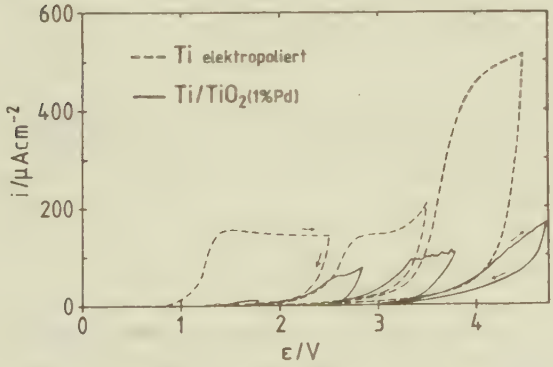
Bei den hier beschriebenen instationären Elektrodenprozessen ist die Elektrode selbst an der Reaktion beteiligt, sie wird oxidiert oder reduziert. Folgende Reaktionen wurden an den Passivschichten untersucht:

- irreversible Oxidation : "Nachpassivierung",
- reversible Oxidation/Reduktion und
- irreversible Reduktion : "Reduktive Auflösung".

3.2.1 Nachpassivierung

Als Nachpassivierung werden im folgenden alle irreversiblen anodischen Prozesse bei Potentialen unterhalb des Schichtbildungspotentials (20 V) bezeichnet.

Abb.3.2.I



Vergleich von Passivierung und Nachpassivierung am Beispiel einer elektropolierten Ti-Elektrode und einer Ti/TiO_2-(1%Pd)-Elektrode; Potentialvorschub: 20 mV/s.

Die Ähnlichkeit von Passivierung und Nachpassivierung zeigt Abb.3.2.I am Beispiel der Ladekurven einer implantierten Ti-Passivschicht und einer elektropolierten Ti-Elektrode (mit einer Polierschicht von ca. 5 nm). Das Plateau und die Stufe bei 3 V in der Passivierung sind in der Nachpassivierung nicht zu sehen. Die Nachpassivierungsladungen betragen im Potentialbereich von 2 bis 3 V etwa 20 bis 25% der Oxidbildungsladung.

Abb.3.2.II zeigt die anodischen Ladekurven der mit 5% Xe implantierten Hf-Passivschicht und einer geätzten (chemisch polierten) Hf-Elektrode. Die Nachpassivierungsladung beträgt hier nur etwa 5% der Oxidbildungsladung.

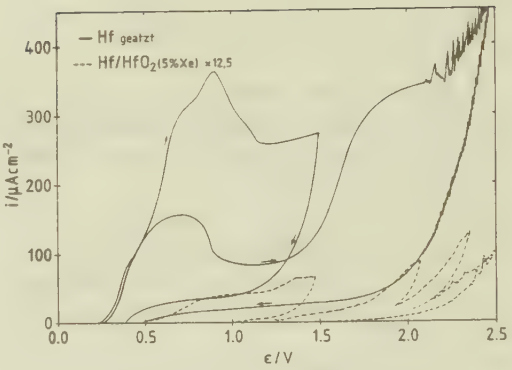


Abb.3.2.II

Vergleich von Passivierung und Nachpassivierung am Beispiel einer geätzten Hf-Elektrode und einer mit 5% Xenon implantierten Hf-Passivschicht; Potentialvorschub: 20 mV/s.

In der Tabelle 3.2.1 sind die Ladungsmengen der Nachpassivierung als Funktion des höchsten Potentials ϵ_m für die verschiedenen implantierten Passivschichten zusammengestellt.

Zum Vergleich sind auch die Werte einiger ursprünglicher 20V-Ti-Passivschichten angegeben. Es ist offensichtlich, daß die Ursache dieser Nachpassivierung nicht ausschließlich in der Ionenimplantation zu suchen ist.

Als mögliche Reaktionen sollen im folgenden diskutiert werden:

a) Das Auffüllen von Löchern und Rissen in der Schicht; d.h. eine Neubildung von Oxid aus dem unterliegenden Metall nach Rkt.(1),

b) Re-Oxidation der unterstöchiometrischen Passivschicht; d.h. Wiederherstellung der Oxidstöchiometrie nach Rkt.(14).

c) Verringerung der Konzentration der Ionen auf Zwischengitterplätzen und der Fehlstellen durch deren Migration an die Phasengrenzen.

Tabelle 3.2.1

Ladungsmengen der Nachpassivierung; die Bestimmung erfolgte aus der Differenz der Stromdichten des 1. und 2. Hin- und Rücklaufs.

Elektr.	%	Elem.	ε_m/V	Q/mCcm^{-2}	Elektr.	%	Elem.	ε_m/V	Q/mCcm^{-2}
TiO_2									
0001/0	-	--	1.68	0.034	0002/0	-	--	1.68	<0.003
0005/1	-	--	1.68	0.029	0009/1	-	--	1.68	0.011
0013/0	-	--	1.68	0.012	0014/1	-	--	1.68	0.011
0016/1	-	--	1.68	0.069	0E	-	--	2	<0.001
9/2	0.1	Pd	3.0	0.014	8/1	0.5	Pd	1.6	0.019
7/1	1	Pd	1.58	0.045	0002/1	1	Pd	1.79	0.139
0013/1	1	Pd	1.79	0.175	0016/4	1	Pd	1.79	0.092
6/1	10	Pd	1.58	1.40					
0005/2	1	Fe	1.79	0.025	0009/2	1	Fe	1.79	0.013
0014/1	10	Fe	1.78	0.512					
0001/4	1	Xe	1.77	0.650					
					8/6	0.5	Pd	3.0	5.0
0013/8	1	Pd	4.75	8.17	0016/7	1	Pd	3.8	1.70
					0009/5	1	Fe	2.7	0.108
								3.8	0.160
0001/8	1	Xe	3.77	1.90					
HfO_2									
8/1	5	Pd	1.6	0.39	0003/2	5	Pd	1.46	0.108
0004/2	5	Pd	1.58	0.140	0005/2	5	Pd	1.30	0.016
6/1	10	Pd	1.6	1.03					
0006/1	5	Xe	1.48	0.130					

Während die Möglichkeiten a) und b) für ursprüngliche und ionenimplantierte Passivschichten gelten, dürfte c) nur für die implantierten Schichten gelten.

a)

Für diese Reaktion spricht das Absinken der gemessenen Elektrodenkapazität der Ti-Passivschichten.

Die folgende Abschätzung zeigt, welcher Anteil der Oberfläche von Löchern bedeckt sein muß, um die gemessenen Kapazitätserniedrigungen Funktion der Nachpassirungsladung erklären zu können.

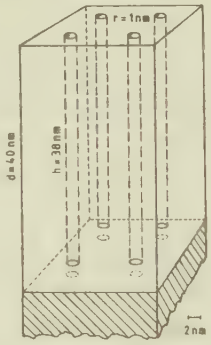


Abb.3.2.III

Modell eines durch die Ionenimplantation erzeugten Lochs, das durch die Nachpassivierung nach und nach wieder aufgefüllt werde.

Der Einfachheit halber wird angenommen, die Ionenimplantation habe nur zylinderförmige Löcher erzeugt, die bis fast zur Phasengrenze Metall/Oxid reichen. Die Abmessungen sind in Abb.3.2.III angegeben. Die Kapazität am Boden dieser Löcher C' ist in erster Näherung durch das Verhältnis der Restschichtdicke d zur Brutto-Schichtdicke d_0 gegeben:

$$C' = \frac{d_0}{d} C \quad , \qquad (3.2.1)$$

die gemessene Kapazität wäre:

$$C = (1-\theta)C + \theta C' = (1-\theta+ \frac{d_0}{d}\theta) C \quad . \qquad (3.2.2)$$

In Tabelle 3.2.2 sind einige berechnete Kapazitätsabnahmen für verschiedene Bedeckungsgrade θ als Funktion der anodischen Ladungsmenge zusammengestellt.

Tabelle 3.2.2

Berechnete Verringerung der gemessenen Kapazität Y/% = 100 ΔC/C als Folge des Auffüllens der Löcher durch die Nachpassivierung; Oxidladung Q/mCcm^{-2} , Verringerung der Lochtiefe Δh/nm ; Bedeckungsgrad θ .

θ	0.01		0.02			0.05			0.10		
Δh	Q	Y	Δh	Q	Y	Δh	Q	Y	Δh	Q	Y
2	0.07	- 8	2	0.15	-14	2	0.37	-26	2	0.73	-34
8	0.29	-13	8	0.58	-23	8	1.46	-41	8	2.92	-55
18	0.66	-15	18	1.32	-26	18	3.29	-46	18	6.58	-62

Tabelle 3.2.3

Nachpassivierungsladung Q/mCcm^{-2} und relative Verringerung der Elektrodenkapazität C_1(ε= 1.0 V), Y_1/% = 100 $\Delta C_1/C_1$ (vergleichbar der Größe Y in Tab.3.2.2.1) als Funktion des höchsten Elektrodenpotentials ε_m für verschiedene implantierte Ti-Passivschichten.

1% Pd			1% Fe			1% Xe		
ε_m/V	Q	Y_1	ε_m/V	Q	Y_1	ε_m/V	Q	Y_1
1.8	0.09	-18	1.8	0.02	-10	1.8	0.65	-25
3.8	1.79	-66	2.5	0.08	-52	3.8	2.55	-64
			1.8	0.01	- 9			
			2.7	0.10	-39			
			3.8	0.16	-55			

Zum Vergleich sind die gemessenen Nachpassivierungsladungen und relativen Verringerungen der Elektrodenkapazität $Y_1/\% = 100\ \Delta C_1/C_1$ (bei einem Potential von + 1.0 V) als Funktion des höchsten Elektrodenpotentials für verschiedene implantierte Ti-Passivschichten in Tabelle 3.2.3 gegenübergestellt.

Einige der gefundenen Kapazitätserniedrigungen können demnach durchaus mit dem Auffüllen von Löchern erklärt werden. Allerdings sind die gemessenen Ladungsmengen deutlich geringer als die berechneten. Außerdem müßten die Löcher bei relativ niedrigen Elektrodenpotentialen (< 4 V) schon zur Hälfte aufgefüllt sein ($\Delta h = 18$ nm $\hat{=}\ d_0/d = 2$). Da $h = 18$ nm einer neugebildeten Schicht von $d = 35$ nm entspricht, bedeutet dies andererseits eine Schichtbildungskonstante $k = 7$ nm/V. Dieses k sollte dem des implantierten Metalls ähnlich sein, da das Metall von einer dünnen Oxidschicht (Elektropolierschicht) bedeckt ist.

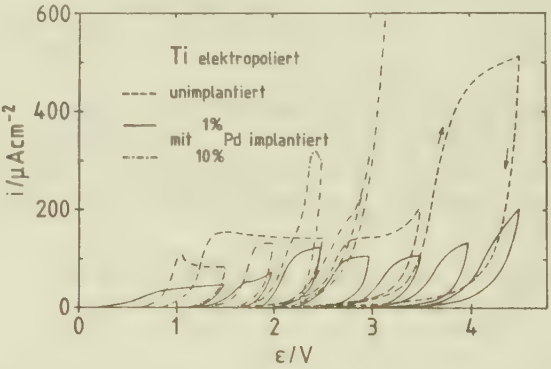


Abb.3.2.IV

Ladekurven von Ti und Ti(Pd); Potentialvorschub: 20 mV/s.

Der Vergleich der Ladekurven von elektropoliertem Titan vor und nach der Implantation von 1%Pd in Abb.3.2.IV zeigt aber, daß die Oxidbildungsgeschwindigkeit des implantierten Metalls eher niedriger ist.

Schließlich sollte sich die Elektrode an der Stelle, an der sich ein Loch befindet, genauso wie eine implantierte Ti- bzw. Hf-Elektrode verhalten. Die resultierende Ladekurve wäre die einer viel kleineren (einige %) implantierten Metallelektrode.

Die Gegenüberstellung der Ladekurven der implantierten Passivschicht und des implantierten Metalls in Abb.3.2.V zeigt aber, daß die Stromdichten von Passivierung und Nachpassivierung oberhalb von 2.5 V von gleicher Größenordnung sind.

Handelte es sich also um denselben Prozeß, bedeutete dies,

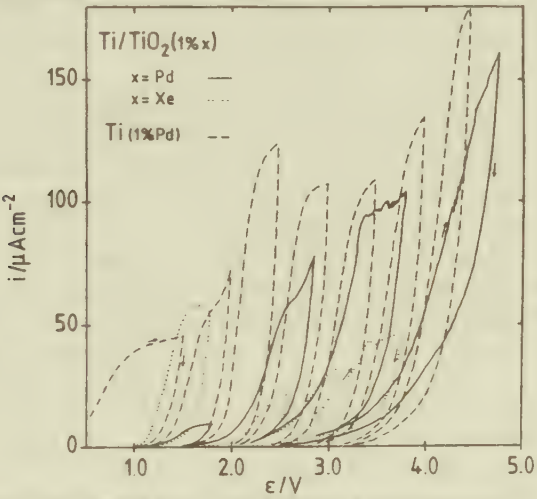


Abb.3.2.V

Ladekurven der implantierten Ti-Passivschicht im Vergleich zum implantierten Titan.

daß beide Elektroden sich ähnelten. Das könnte letztlich nur dann der Fall sein, wenn

- die Passivschichten (40 nm) durch die Ionenimplantation auf die Dicke der Elektropolierschicht (ca.5 nm) reduziert würden oder
- die Eigenschaften der Schichten ausschließlich durch den Bruchteil, der von Löchern bedeckt ist, bestimmt würden.

Die erste Möglichkeit kann aufgrund der RBS-Messungen ausgeschlossen werden.

Die zweite Möglichkeit bedeutet, daß durch die Implantation von 1% Pd in der Polierschicht des elektropolierten Metalls genausoviele Störungen erzeugt werden, wie in der Passivschicht. Daraus folgt eine Gleichheit der Oxidbildungsströme bis zu dem Potential, bei dem die Polierschicht wieder glatt ist.

Oberhalb dieses Elektrodenpotentials von etwa 2.5 V müßten wieder erhebliche Unterschiede in den Ladekurven auftreten.

Im vorliegenden Beispiel sind die Verhältnisse aber gerade umgekehrt.

Im Fall der implantierten Hf-Passivschichten ähnelt die Ladekurve ebenfalls der des implantierten Metalls, z.B. ergaben sich für die Hf/HfO_2(10%Pd)- und die Hf(10%Pd)-Elektrode vergleichbare anodische Ladungsmengen von 1.03 (bis 1.6 V) bzw. 2.6 mC/cm^2 (bis 1.5 V).

Während jedoch die Passivierung (Abb.3.2.VIa) von einer Abnahme der Kapazität begleitet war, blieb die Kapazität während der Nachpassivierung (Abb.3.2.VIb) konstant.

Für die implantierten Passivschichten kann also ein Auffüllen von Defekten als Nachpassivierungsprozeß ausgeschlossen werden, sodaß die Schlußfolgerung gezogen werden muß, daß es sich bei Passivierung und Nachpassivierung trotz vergleichbarer Ladekurven nicht um denselben Prozeß handelt.

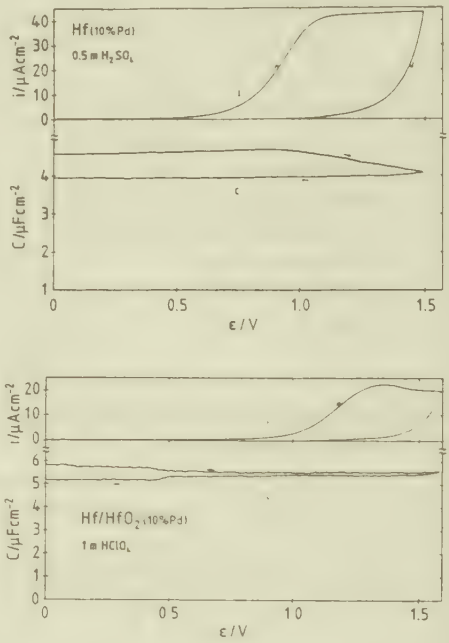


Abb.3.2.VI

Ladekurven und Elektrodenkapazität
a) des implantierten Hafniums
b) der implantierten Hf-Passivschicht.

b)

Eine Re-Oxidation der Passivschicht kann nur stattfinden, wenn sie zuvor reduziert wurde. Anodisch gebildetes Titandioxid weist einen Sauerstoffdefizit auf, die ursprüngliche Schicht ist also bereits leicht reduziert (vgl.Rkt.(3)).

Eine weitere Reduktion der Passivschicht kann durch die Ionenimplantation erfolgen:

- durch bevorzugten Abtrag von Sauerstoff entstehen Sauerstoffehlstellen und Metallionen niedrigerer Oxidationszahl (Rkt.(10b),
- durch den Einbau des implantierten Ions in das Wirtsgitter. Da jedes eingedrungene Ion durch ein Elektron kompensiert wird (der Probenstrom ermöglicht ja die Messung der Ionendosis), liegen formal zunächst Atome vor. Werden diese in das Gitter als als reguläre Kationen eingebaut, reduzieren sie dadurch das Wirtsmaterial, z.B. nach Rkt.(8). Dieser Einbau erniedrigt die Energie des implantierten Ions und kann daher als irreversibel angenommen werden.

In beiden Fällen entstehen Sauerstoffehlstellen V_O , die durch eine Nachpassivierung nach Rkt.(14) wieder aufgefüllt werden können. Dies ist dann mit einer Abnahme der Donatorkonzentration verbunden.

Die Abweichung von der Stöchiometrie im anodisch gebildeten Titandioxid erklärt, daß auch bei diesen Schichten eine Nachpassivierung auftritt. Die starke Streuung der Werte in Tabelle 3.2.1 ist wiederum ein Hinweis auf die Anisotropie der Passivschichtbildung.

c)

Durch die Abbremsung des implantierten Ions entsteht ein gestörter Bereich (Abb.0.II), in dem viele Teilchen sich auf Zwischengitterplätzen befinden.

Durch die erhöhte Unordnung im Gitter ist die Migration der Ionen und damit der Fehlstellen wieder möglich, obwohl die Feldstärke deutlich niedriger ist als bei der Schichtbildung.

Wenn die Teilchen auf den Zwischengitterplätzen nicht wieder von den entsprechenden Leerstellen eingefangen werden, wird aus der Frenkel/Anti-Frenkel-Fehlordnung eine Schottky-Fehlordnung, d.h. die Ionen bilden an den beiden Phasengrenzen neues Oxid und im Gitter bleiben Anionen- und Kationenfehlstellen zurück.

Diese Reaktion verringert nicht die Konzentration der Donatoren. Sie führt wegen der Oxidverdickung lediglich zu einer Abnahme der Elektrodenkapazität.

Die Anion- und Kationfehlstellen werden so lange aus der Oxidschicht wandern, bis ihre Konzentration so weit abgesunken ist, daß die anliegende Feldstärke nicht mehr für den Transport ausreicht.

Reaktion b) und c) sind sicherlich nicht voneinander unabhängig, denn Reaktion b) ist mit einer Migration von Sauerstoffionen und damit auch von Sauerstoffehlstellen verbunden.

In dem Maße, wie die Fehlstellen aus der Schicht wandern, sollte der Nachpassivierungsstrom sinken. Die gemessenen Ladekurven zeigen, daß die Nachpassivierungsladung keineswegs linear mit dem Elektrodenpotential ansteigt (Abb.3.2.V). Da die Schichtdicke als konstant angenommen werden kann, steigt mit dem Elektrodenpotential die Feldstärke im Oxid. Diese erniedrigt die Aktivierungsenergie des Ionentransports, sodaß der Ionentransferstrom exponentiell ansteigt:

$$i_{ox} = i_0 \exp \{\frac{\alpha z F}{RT} a \frac{\Delta\phi_{ox}}{d}\} \qquad (3.2.3)$$

Da andererseits mit diesem Strom eine Verringerung der Gitterstörungen verbunden ist, wird die Aktivierungsenergie für den Ionentransfer wieder größer und dadurch i_0 verringert.

Es sind alle Übergänge zwischen Abnahme und exponentieller Zunahme des Ionenstroms möglich.

Da die Nachpassivierung fast immer von einer Abnahme der Donatorkonzentration begleitet war, dürfte die ausschließliche Migration der Zwischengitterionen und Fehlstellen eine untergeordnete Rolle spielen.

3.2.2 Oxidation und Reduktion des Implantats

In den Ladekurven der mit 5% und mehr implantierten Passivschichten deutet sich das implantierte Element an. In Abb. 3.2.VII sind Oxidationsplateaus und Reduktionspeaks zu erkennen, die entsprechend Rkt.(16) den elektrochemischen Reaktionen von Palladium bzw. Eisen zugeordnet werden können.

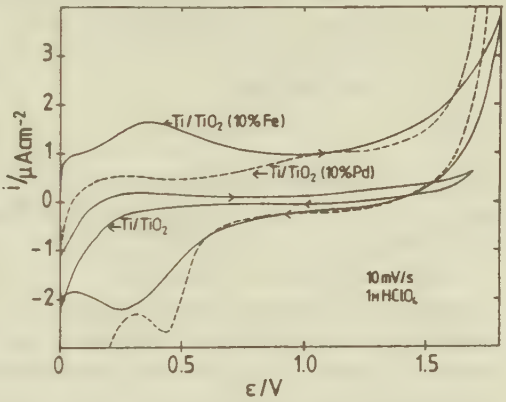


Abb.3.2.VII

Ladekurven einer ursprünglichen, einer mit 10% Pd, einer mit 10% Fe implantierten Ti-Passivschicht in 1m $HClO_4$.

Der Reduktionspeak des zuvor oxidierten Palladiums ist wie bei den mit 5% Pd implantierten Hf-Passivschichten /53/ zu niedrigeren Potentialen verschoben, was eine Überspannung der Reduktion anzeigt. Diese entsteht wahrscheinlich dadurch, daß unmittelbar an der Oberfläche kein Palladium vorliegt. Da die Reduktion des Palladiums entweder mit einem Transfer von Protonen aus der Lösung in die Elektrode oder einem Transfer von OH^--Ionen in umgekehrter Richtung verbunden ist, müssen die beteiligten Ionen gegen das elektrische Feld im Oxid ($\varepsilon - \varepsilon_{fb} > 0$) anlaufen (Abb.3.2.VIII).

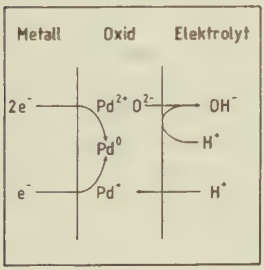


Abb.3.2.VIII

Ionen- und Elektronentransferreaktionen bei der Reduktion des implantierten Pd.

Die umgesetzte kathodische Ladungsmenge beträgt etwa 0.04 mC/cm^2, was der Reduktion von $1.24 \cdot 10^{14}$ Pd^{2+}-Ionen/cm^2 zu Pd bzw. $2.5 \cdot 10^{14}$ Fe^{3+}-Ionen/cm^2 zu Fe^{2+} entspricht. Die Ionendosis betrug in beiden Fällen ungefähr $4 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm^2, sodaß etwa 1% des implantierten Elements reagieren kann. Bei Vorliegen des idealen Rechteckprofils entspräche dies einer Schichtdicke von nur 0.5 nm, d.h. der ersten zwei Monolagen. Wegen der geringen Oberflächenkonzentration und des Konzentrationsgradienten (s. Abb.1.3.III) muß jedoch eine Schicht von etwa 6 nm (TiO_2) beteiligt sein, also ca. 20 Monolagen Oxid.

3.2.3 Oxidreduktion

Durch eine kathodische Belastung von einigen mA/cm^2 über einen Zeitraum von einigen Minuten in 0.5 m H_2SO_4 ergab sich eine Farbaufhellung der nichtgetemperten Ti-Passivschichten, verbunden mit einem Kapazitätsanstieg.

Bei anschließender anodischer Polarisation bis + 1.8 V und natürlicher Alterung bei Raumtemperatur blieben diese Veränderungen bestehen, sodaß ein Einbau von Protonen in das Oxid unwahrscheinlich erscheint.

Die ungefähre Verdoppelung der Elektrodenkapazität korreliert gut mit der beobachteten Farbaufhellung; denn die zuvor blauen 20 V-Passivschichten zeigten eine gelbe Farbe, die einem Passivierungspotential von 10 bis 12 V entspricht, d.h. der halben Schichtdicke.

Getemperte Ti-Passivschichten und auch die Hf-Passivschichten zeigten diese Effekte nicht.

Als plausible Erklärung für diese Veränderungen bietet sich in Analogie zu Fe_2O_3 die reduktive Auflösung von TiO_2 nach Rkt.(2) an. Im "Handbook of Chemistry and Physics" /29/ wird Schwefelsäure als Lösungsmittel für TiO_2 angegeben.

3.3 Elektrodenkapazität

Überlagert man dem Elektrodenpotential eine Wechselspannung, erfährt der durch die Elektrode fließende Strom eine Phasenverschiebung, wenn der Stromkreis nicht-ohmsche Komponenten enthält.

Die Elektrode kann in einem Ersatzschaltbild durch eine Parallel- und/oder Reihenschaltung von Widerständen und Kondensatoren dargestellt werden. In Abb.3.3.I sind zwei Beispiele für die Ti-Passivschicht angegeben /54,55/. Das Impedanzmeßsystem reduziert dieses Ersatzschaltbild jedoch immer auf die Parallelschaltung von einem Widerstand und einem Kondensator, da es eine ohmsche und eine kapazitive Komponente anzeigt. Um die wahre Halbleiterkapazität C_{sc} auf diese Weise zu ermitteln, müßten

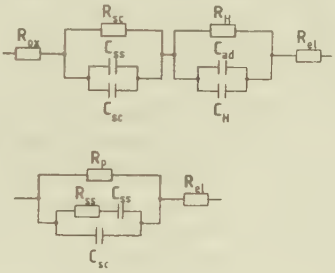


Abb.3.3.I

Mögliche Ersatzschaltbilder für die passive Ti-Elektrode.

1) das komplette Ersatzschaltbild und
2) sinnvolle Schätzwerte für die nicht meßbaren Größen

bekannt sein.

Entsprechende Rückrechnungen zeigen, daß vor allem die in Reihe geschalteten Widerstände R_{ox} und R_{El} eine Diskrepanz zwischen C_{sc} und C_{mess} verursachen, wenn sie größer als 0.5 Ω sind. C_{sc} ist dann um 50 bis 100% größer als C_{mess}. Für den aktuellen Versuchsaufbau wurde R zu 0.5 bestimmt. Folglich könnten die aus der gemessenen Kapazität bestimmten Werte für das Produkt aus Dielektrizitätskonstante (DK) D und Donatorkonzentration N um den Faktor 2 bis 4 zu klein sein.

Ein Isolator besitzt eine vom Elektrodenpotential unabhängige Kapazität, er stellt ein Dielektrikum dar.

In einem n-Halbleiter bildet sich bei Potentialen oberhalb des Flachbandpotentials ε_{fb} eine an Elektronen verarmte Randschicht aus, die Raumladungsrandschicht (RRS). Mit Hilfe der Schottky-Mott-Beziehung ist es möglich, aus der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität der Ti-Passivschichten das Flachbandpotential und die Donatorkonzentration N (bei bekannter DK) bzw. das Produkt DN zu bestimmen:

$$1/C^2 = 2(\varepsilon - \varepsilon_{fb} - kT/e)/(DD_0Ne) \qquad (3.3.1)$$

mit e : Elementarladung
D_0 : Permeabilität des Vakuums
D : Dielektrizitätskonstante
N : Donatorkonzentration in $1/cm^3$.

3.3.1 Einfluß der Ionenimplantation

Abb.3.3.II zeigt, wie sich die Ionenimplantation auf die Elektrodenkapazität auswirkt. Die Kapazität der implantierten Passivschichten ist größer, die Charakteristik des Wirtsmaterials bleibt jedoch erhalten. Lediglich bei den Hf-Passivschichten mit Pd-Konzentrationen von 5 und 10% zeigt sich eine geringfügige Abweichung. Hier tritt zwischen 0.5 und 0.8 V eine reversible Stufe auf, die mit der Reduktion bzw. Oxidation des Palladiums in Verbindung steht. Diese Änderung ist jedoch für eine quantitative Untersuchung zu gering.

Während sich die Kapazitäten der Hf-Passivschichten im Verlauf der elektrochemischen Messungen erhöhten, verringerten sich die der Ti-Passivschichten. Da dieser Prozeß schon bei Potentialen oberhalb von 1.2 V einsetzte, gelten die im Teil a) gezeigten Kapazitätskurven streng genommen für bereits (bis ca. 1.9 V) nachpassivierte Elektroden.

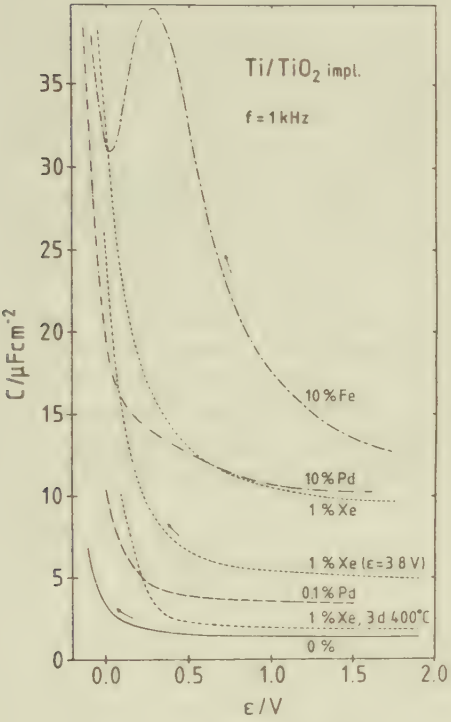


Abb.3.3.II

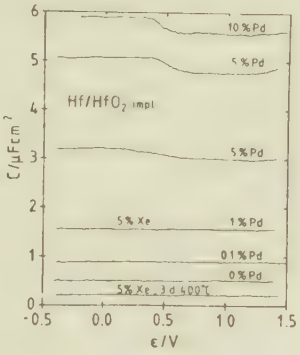
Elektrodenkapazität als Funktion des Elektrodenpotentials für verschiedene Implantate und Implantatkonzentrationen sowie die ursprüngliche Passivschicht.

a) TiO_2 ,

aufgetragen sind die Werte aus dem Rücklauf.

b) HfO_2.

Nimmt man an, daß die Kapazität bei Potentialen um 2 V ihr Minimum erreicht hat und die Raumladungsrandschicht sich somit näherungsweise durch den gesamten Halbleiter erstreckt, sollte das Verhältnis der Kapazitäten nach und vor der Ionenimplantation eine Abschätzung der relativen Änderung der DK erlauben; denn dann gilt, vorausgesetzt d=const., näherungs-



weise die Kondensatorgleichung

$$C = rDD_0/d \quad . \tag{3.3.2}$$

Da sich die implantierten Hf-Passivschichten weiterhin wie Isolatoren verhalten, sollte die Erhöhung der Elektrodenkapazität allein auf einer Erhöhung der DK beruhen.

In Tab.3.3.1 sind die auf die oben beschriebene Weise abgeschätzten Änderungen der DK zusammengestellt. Zum einen zeigt sich eine beträchtliche Streuung der Werte gleich präparierter Elektroden, zum anderen auch der Einfluß der Implantationsbedingungen (größerer Implantationsstrom = stärkere Erhöhung). Insgesamt ergibt sich maximal eine Erhöhung um den Faktor 12.

Abb.3.3.III zeigt die Schottky-Mott-Auftragung für die Elektroden der Abb.3.3.II. Im Bereich niedriger Potentiale ergeben

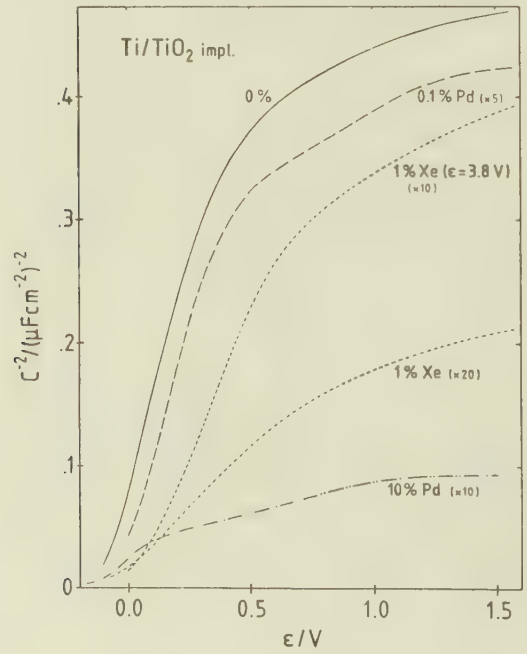


Abb.3.3.III

Schottky-Mott-Auftragung für die Elektroden aus Abb.3.3.II a).

sich lineare Bereiche, die zur Auswertung herangezogen wurden.

Wenn die Kapazität des Halbleiters die Größenordnung der Helmholtz-Kapazität erreicht, erstreckt sich ein zunehmender Teil des Potentialabfalls zwischen dem Innern der Elektrode und dem Elektrolyt auf die Helmholtz-Schicht. Für diesen Fall konnte gezeigt werden /56/, daß in Gl.(3.3.1) lediglich der Ausdruck in Klammern um einen Faktor ergänzt werden muß. Für das Flachbandpotential ergibt sich schließlich die Beziehung

$$\varepsilon_{fb} = \varepsilon(1/C^2=0) - kT/e + eD_0DN/2C_H^2 \qquad (3.3.3)$$

C_H : Kapazität der Helmholtz-Schicht .

Der Wert für kT/e beträgt bei Raumtemperatur 25.7 mV. Das Korrekturglied wirkt sich nur für große DN aus, mit

$C_H = 20\ \mu F/cm^2$ ergibt sich $(DN/5.64)\cdot 10^{-19}$ mV, mit
$C_H = 40\ \mu F/cm^2$ $(DN/2.26)\cdot 10^{-20}$ mV.

In Tab.3.3.2 sind die Produkte DN und die Flachbandpotentiale aller implantierter Ti-Passivschichten zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Daten der ursprünglichen Passivschicht eingetragen. Die Tabelle enthält außerdem die Daten, die sich für Elektroden ergeben, die in der einen oder anderen Form nachbehandelt wurden. Zur Korrektur des Flachbandpotentials wurde C_H= 20 $\mu F/cm^2$ gesetzt.

Die Flachbandpotentiale der implantierten wie der ursprünglichen Elektroden liegen sehr dicht bei 0 V. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Einsatz des anodischen Photostroms überein. Ausnahmen bilden die mit 1% Xenon bzw. 10% Eisen implantierten Elektroden. Im Fall der Xe-implantierten Elektrode ist möglicherweise eine zu niedrig angesetzte Helmholtz-Kapazität die Ursache, denn der Schnittpunkt der Geraden mit der Potentialachse liegt unterhalb von 0 V.

Im Fall der Fe-implantierten Elektrode ist die Kapazität der Verarmungsschicht offensichtlich von einer zusätzlichen Kapazität überlagert (vergl. Abb.3.3.II), die die Auswertung verfälscht. Solche zusätzliche Kapazitäten wurden an TiO_2-Einkri-

stallen gefunden und mit tief in der Bandlücke liegenden Oberflächenzuständen erklärt /57/.

Das Produkt DN steigt durch die Implantation von 0.1% Pd um eine knappe Zehnerpotenz, eine Erhöhung der Pd-Konzentration auf 1% erhöht den Wert wiederum um fast eine Zehnerpotenz. Bei dieser Pd-Konzentration ist offensichtlich eine Sättigung erreicht.

Die Implantation von Eisen bewirkt eine deutlich geringere Erhöhung, die wiederum proportional zur Fe-Konzentration ist. Eine Sättigung ist nicht zu erkennen.

Der Effekt von 1% implantiertem Element nimmt in der Reihenfolge Fe,Pd,Xe im Verhältnis 1:3:6 zu.

Unter Verwendung der in Tab.3.3.1 enthaltenen Werte für die relative Erhöhung der DK läßt sich aus der relativen Erhöhung von DN schließlich die relative Erhöhung der Donatorkonzentration bestimmen (Tab.3.3.3). Für bis 1.8 V nachpassivierte implantierte Ti-Passivschichten ergeben sich Werte von 3.4 bis über 30. Auch hier zeigt sich bei Pd eine Sättigung. Die Erhöhung durch die Implantation von 1% nimmt wiederum in der Reihenfolge Fe,Pd,Xe im Verhältnis 2:4:7 zu.

Aus den gemittelten Werten der Tabellen 1 bis 3 ergibt sich der in Abb.3.3.IV dargestellte Zusammenhang. Die DK der implantierten Hf-Passivschichten steigt mit der Implantatkonzentration zunächst nur schwach, oberhalb von 1%-at Pd dann stärker an. Der Wert der mit Xenon implantierten Passivschicht ist deutlich kleiner und liegt auf einer Geraden mit den Werten der mit 0.1 und 1% Pd implantierten. Anscheinend zeigt sich der chemische Einfluß des Palladiums erst ab einer Konzentration von 5%, sodaß bei kleineren Konzentrationen die Strahlenschäden eine dominierende Rolle spielen.

Die DK und die Donatorkonzentration der implantierten Ti-Passivschichten steigen ebenfalls mit der Implantatkonzentration an. Aber oberhalb von 0.5%-at Pd verändern sich beide Größen nicht mehr.

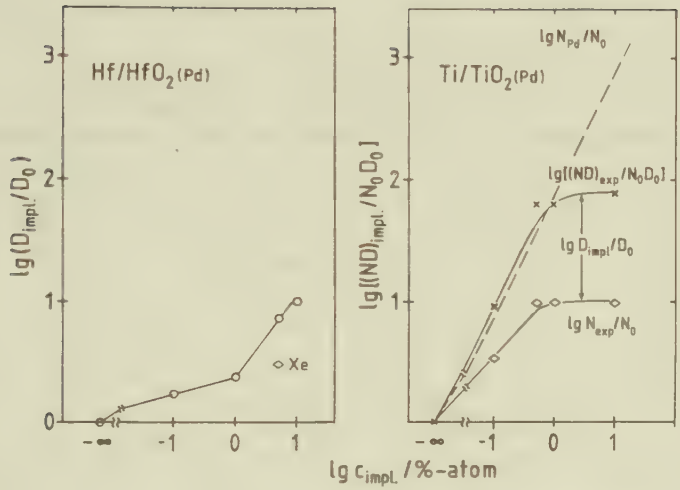


Abb.3.3.IV DK und Donatorkonzentration als Funktion der Implantatkonzentration.

Mit eingezeichnet ist das Verhältnis $N_{Pd}:N_0$, wobei die Donatorkonzentration der ursprünglichen Passivschicht N_0 mit 10^{19} cm^{-3} angesetzt wurde. Die $lg(N/N_0)$-Kurve liegt unterhalb der $lg(N_{Pd}/N_0)$-Geraden, d.h. nicht jedes implantierte Pd-Atom wirkt als Donator. Danach würde bei 0.1% noch jedes 2., bei 10% aber nur noch jedes 80. Pd-Atom als Donator wirken. Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf eine 'Cluster'-Bildung der Pd-Atome.

Tabelle 3.3.1

Erhöhung der Elektrodenkapazität durch die Ionenimplantation

TiO_2	%	Impl.	ε_m/V	ε_{mess}/V	C/μFcm^{-2}	C/C_0
0009/1	-	-	1.6	1.6	1.36	-
0001/0	-	-	1.7	1.7	1.45	-
0002/0	-	-	1.7	1.7	1.18	-
0013/0	-	-	1.7	1.7	1.425	-
0014/0	-	-	1.7	1.7	1.425	-
0016/1	-	-	1.65	1.65	1.345	-
9/1	0.1	Pd	1.5	1.5	3.45	2.5
/13			4.0	2.1	2.07	1.52
8/1	0.5	Pd	1.5	1.5	8.1	6.0
/9			5.0	1.9	3.09	2.27
7/2	1	Pd	1.5	1.5	9.63	7.08
/15			3.5	1.9	5.4	3.97
0002/1	1	Pd	1.8	1.8	6.82	5.78
/10			3.0	1.9	4.26	3.61
0013/1	1	Pd	1.8	1.8	7.02	4.93
/10			4.75	1.9	3.54	2.6
/11			4.75	1.9	3.40	2.39
/12			getempert	1.9	5.35	< 3.75
0016/4	1	Pd	1.8	1.8	7.02	5.2
/7			3.8	1.9	3.17	2.36
6/1	10	Pd	1.5	1.5	10.32	7.59
0005/2	1	Fe	1.8	1.8	6.30	4.73

Tabelle 3.3.1 (Forts.)

TiO_2	%	Impl.	ε_m/V	ε_{mess}/V	C/μFcm^{-2}	C/C_0
0009/2	1	Fe	1.9	1.9	4.92	3.62
/5			2.7	1.9	3.29	2.42
/6			3.8	1.9		
/7			getempert	1.9	2.86	2.1
0014/1	10	Fe	1.75	1.75	12.8	< 8.98
0001/5	1	Xe	1.8	1.8	9.65	6.66
/11			3.0	1.9	4.92	3.39
/12			getempert	1.9	1.83	1.26
HfO_2						
	-	-	1.4		0.50	
0003/0	-	-	1.3		0.62	
0005/1	-	-	1.3		0.37	
0006/0	-	-	1.3		0.51	
0006/1	5	Xe	1.5	1.5	> 1.54	> 3.02
/4			2.5		1.48	2.90
/5			getempert		0.20	0.39
4/1	0.1	Pd	1.6		0.88	1.76
/5			1.6		0.97	1.94
/9			3.4		0.55	1.1
9/1	0.1	Pd	1.4	-0.2	0.86	1.72
				+1.4	0.75	1.5
/7			1.4		0.97	1.94
/10			gealtert		0.57	1.14
/11			3.4		0.55	1.1

Tabelle 3.3.1 (Forts.)

HfO_2	%	Impl.	ε_m/V	ε_{mess}/V	C/µFcm^{-2}	C/C_0
3/1	1	Pd	1.4		1.12	2.24
/3			1.6		1.42	2.84
/8			2.15	-0.2	1.23	2.46
			3.4(5")		1.52	3.04
5/1	1	Pd	1.4		1.07	2.14
/4			-1.4(5")		5.32	10.64
/11			gealtert,3.4		1.55	3.1
7/1	5	Pd	1.4	1.4	4.4	8.8
/3			1.6		6.3	12.6
/7			gealtert	0.0	5.0	10.0
8/1	5	Pd	1.6	1.5	5.72	11.4
0003/2	5	Pd	1.45	1.45	2.69+	4.34+
/3			1.45	1.45	3.20	5.16
/8			1.9		3.44	5.55
0004/2	5	Pd	1.6	1.6	2.27+	4.5+
/7			1.9		2.6	5.2
0005/2	5	Pd	1.3	1.3	1.94+	5.24+
/5			1.9		2.6	7.0
6/1	10	Pd	1.6	1.5	5.12	10.2
/8			gealtert		4.6	9.2

Tabelle 3.3.2

Daten aus der Schottky-Mott-Auftragung

	%	Impl.	ε_m/V	$\varepsilon(1/C^2=0)$/V	ε_{fb}/V	DN/10^{20} cm^{-3}
0001/0	-	-	1.8	-0.10	-0.123	1.73
0002/0	-	-	1.8	-0.105	-0.13	0.71
0009/1	-	-	3.9	-0.11	-0.14	1.1
0013/0	-	-	1.8	-0.09	-0.113	1.5
0014/0	-	-	1.6	-0.11	-0.14	1.1
0016/1	-	-	1.8	-0.08	-0.104	1.1
9/1	0.1	Pd	1.5	-0.03	-0.04	9.4
/13			4.0	+0.075	+0.055	2.9
8/1	0.5	Pd	1.6	-0.13	-0.037	66
/9			5.0	-0.01	-0.027	5.0
7/2	1	Pd	1.6	-0.118	+0.007	87
/15			3.5	+0.04	+0.054	22.5
0002/1	1	Pd	1.7	-0.035	+0.03	50
/10			3.0	+0.06	+0.054	11.5
0013/1	1	Pd	1.7	-0.05	-0.005	54
/10			4.75	+0.005	+0.008	7.9
/12			getempert	+0.06	+0.074	22.3
0016/4	1	Pd	1.7	-0.06	-0.005	54
/7			3.8	-0.12	-0.135	6.4
6/1	10	Pd	1.6	-0.136	-0.016	82

Tabelle 3.3.2 (Forts.)

Daten aus der Schottky-Mott-Auftragung

	%	Impl.	ε_m/V	$\varepsilon(1/C^2=0)$/V	ε_{fb}/V	DN/10^{20} cm^{-3}
0009/2	1	Fe	1.7	-0.053	-0.045	19
/5			2.7	-0.055	-0.069	6.8
/6			3.8	< -0.1		
/7			getempert	+0.105	+0.097	10
0014/1	10	Fe	1.7	(+0.33)	(+0.92)	> 300
0001/5	1	Xe	1.7	-0.082	+0.105	120
/11			3.8	+0.035	+0.05	23
/12			getempert	+0.17	+0.147	1.55

Tabelle 3.3.3

Relative Erhöhung der Donatorkonzentration $N : N_0$

TiO_2	%	Impl.	ε_m/V	$N : N_0$
9/1	0.1	Pd	1.5	3.4
/13			4.0	1.73
8/1	0.5	Pd	1.6	10.0
/9			5.0	2.0
7/2	1	Pd	1.7	11.2
/15			3.5	5.2
0002/1	1	Pd	1.8	8.5
/10			3.0	3.1
0013/1	1	Pd	1.8	10.4
/10			4.75	2.8
/12			getempert	5.8
0016/4	1	Pd	1.8	9.4
/7			3.8	2.5
6/1	10	Pd	1.7	9.8
0009/1	1	Fe	1.8	4.7
/5			2.7	2.6
/7			get.,3.8	4.3
0014/1	10	Fe	1.8	>30
0001/1	1	Xe	1.8	16.4
/11			3.8	6.8
/12			getempert	1.1

3.3.2 Einfluß der Nachbehandlungen

Irreversible anodische Prozesse waren bei den Ti-Passivschichten immer von einer Abnahme der Kapazität begleitet. In Abb.3.3.II ist am Beispiel der Ti/TiO_2(1%Xe)-Elektrode der Kapazitätsverlauf im Anschluß an eine Nachpassivierung bis 3.8 V dargestellt.

Aus der Schottky-Mott-Auftragung ergeben sich kleinere Werte für DN. Die Flachbandpotentiale aller Pd-implantierten Elektroden bleiben nahe bei 0 V, allerdings geringfügig zu höheren Potentialen verschoben. Im Fall der Fe-implantierten Elektroden ergibt sich durch die Nachpassivierung bis 3.8 V dagegen eine Erniedrigung des Flachbandpotentials (vgl.Abb.3.3.VI).

Unter Berücksichtigung der niedrigeren Kapazitätswerte bei hohen Potentialen ergeben sich auch deutlich kleinere Werte für das Verhältnis der Donatorkonzentrationen. Diese Abnahme verdeutlicht Abb.3.3.V. Die Werte der mit 1% Xe implantierten Elektrode sinken zwar am stärksten ab, die Reihenfolge Fe < Pd < Xe bleibt aber anscheinend bestehen. Die relative Erhöhung sinkt nach Polarisierung bis 5 V schließlich auf Werte um 2.

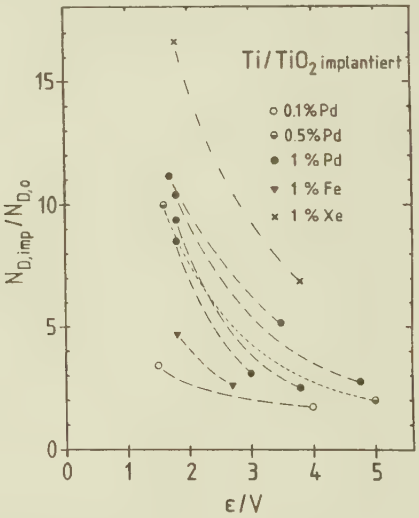


Abb.3.3.V

Das Verhältnis der Donatorkonzentration von implantierter zu ursprünglicher Elektrode in Abhängigkeit vom maximalen Elektrodenpotential.

Von der Erhöhung der DK bleibt nach dieser Polarisierung ebenfalls nur der Faktor 2 übrig.

Das Absinken der Donatorkonzentration durch die Nachpassivierung läßt sich als irreversible Oxidation der Donatoren und gleichzeitige Auffüllung der Sauerstoffleerstellen aus dem Wasser nach Rkt.(13) beschreiben.

Da die Sauerstoffionen in diesem Fall Leerstellen besetzen, findet keine Vergrößerung des Oxidvolumens und folglich auch kein Auffüllen von Löchern o.ä. (vgl. Kap.3.2.1) statt.

Eine weitere Möglichkeit, Störungen im Gitter zu verringern, bietet das Tempern. Dadurch sollten vor allem Fehlordnungen beseitigt werden (Rückreaktion von (9)) oder auch Kristallisationen auftreten. Reaktionen mit dem unterliegenden Metall, z.B. nach Rkt.(11) können dabei als störende Nebenreaktionen auftreten.

Eine Verringerung der Donatoren ist vor allem durch die Rückdiffusion von Sauerstoff und dessen Rekombination mit einer Fehlstelle (Rkt.(5)) möglich.

Bei den Xe-implantierten Ti- und Hf-Passivschichten sinkt die Kapazität auf sehr kleine Werte ab (Abb.3.3.II), die nahe an den Ausgangswerten liegen. Offensichtlich hat eine weitere Reduzierung der Donatoren bzw. der DK stattgefunden.

Bei den getemperten Pd- und Fe-implantierten Ti-Passivschichten steigt die Donatorkonzentration jedoch wieder leicht an. Dies ist möglicherweise auf die Eindiffusion von Ti in die Oxidschicht zurückzuführen. Die DK der Pd-implantierten Elektrode steigt ebenfalls an, während die der Fe-implantierten geringfügig abnimmt (Tab.3.3.1).

Aus der Gegenüberstellung der Schottky-Mott-Auftragungen in Abb.3.3.VI ist deutlich die Erhöhung der Flachbandpotentiale durch das Tempern zu erkennen.

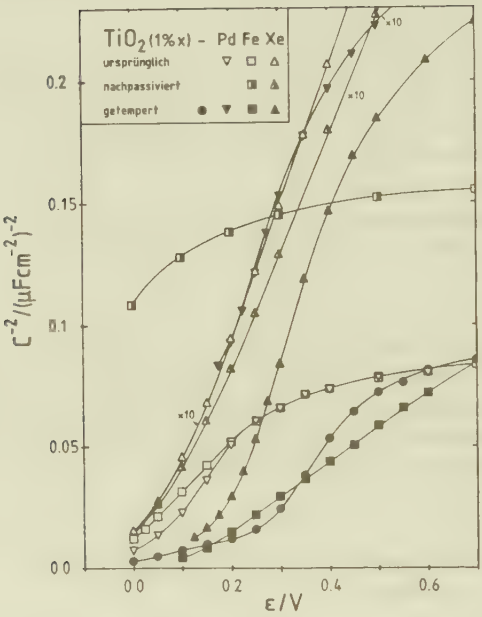


Abb.3.3.VI Einfluß der Nachpassivierung und des Temperns auf die Donatorkonzentration und das Flachbandpotential implantierter Ti-Passivschichten, dargestellt anhand der Schottky-Mott-Auftragungen.

3.4. Elektronentransferreaktionen

3.4.1. Theoretische Grundlagen

Die einfachste Elektrodenreaktion besteht aus einem einzigen Schritt, dem Elektronentransfer (ET). Das an der Reaktion beteiligte Ion befindet sich in der äußeren Helmholtz-Schicht. Seine Solvathülle erfährt lediglich eine Dilatation oder Kompression, während die Helmholtz-Schicht unverändert bleibt. Zu diesen sogenannten 'outer sphere'-Reaktion gehören in erster Näherung die Elektronentransfer-Reaktionen (ETR) der Redoxsysteme Fe^{2+}/Fe^{3+} und Ce^{3+}/Ce^{4+}.

Der langsamste Schritt kann außer dem Durchtritt des Elektrons durch die Phasengrenze ("Durchtrittsüberspannung") auch der An- oder Abtransport der beteiligten Ionen ("Diffusionsüberspannung") oder - im Falle eines Halbleiters - der Transport der Elektronen bzw. Löcher im Innern des Halbleiters sein.

Bei 'inner sphere'-Reaktionen wie Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung

$$H^+ + e^- \rightleftarrows \tfrac{1}{2} H_2 \qquad (19)$$

$$H_2O \rightleftarrows \tfrac{1}{2} O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \qquad (20)$$

befindet sich das am ET beteiligt Ion in der inneren Helmholtz-Schicht. Hier ist es durch eine starke chemische Wechselwirkung mit der Oberfläche spezifisch adsorbiert, sodaß Adsorptions- und Desorptionsschritte sowie chemische Folgereaktionen geschwindigkeitsbestimmend werden können.

Im Gegensatz zu Metallen, wo eine Änderung des Elektrodenpotentials eine gleichgroße Änderung des Potentialabfalls in der Helmholtz-Schicht bewirkt, findet im Halbleiter der Potentialabfall überwiegend im Innern der Elektrode statt. Dadurch ist bei letzteren die Möglichkeit, die Aktivierungsenergie des ET

durch das Elektrodenpotential zu verändern, nur in geringerem Umfang gegeben.

Nach der Gurney-Gerischer-Theorie /58/ ist der kathodische ET von einem besetzten Energiezustand in der Elektrode in einen unbesetzten Energiezustand im Elektrolyten die Stromdichte $i_-(E)$ bestimmt durch

- die Zahl der besetzten Energiezustände in der Elektrode $N_b(E)$
- die Zahl der unbesetzten Energiezustände im Elektrolyten $N_{ox}(E)$ und
- den Frequenzfaktor $\nu(E)$:

$$i_- = \int i_-(E)\,dE = e\int_{-\infty}^{\infty} N_{ox}(E)\cdot N_b(E)\cdot \nu(E)\,dE \qquad (3.4.1\ a)$$

Der anodische ET ist entsprechend bestimmt durch

- die Zahl der besetzten Energiezustände im Elektrolyten $N_{red}(E)$ und
- die Zahl der unbesetzten Energiezustände in der Elektrode $N_u(E)$:

$$i_+ = e\int N_{red}(E)\cdot N_u(E)\cdot \nu(E)\,dE \qquad (3.4.1b)$$

mit $N(E) = D(E)\cdot f(\Delta E)$, $f(\Delta E) = 1/(1+\exp(\Delta E/kT))$

$\Delta E = E - E_F$ für besetzte Energieterme und
$\Delta E = E_F - E$ für unbesetzte Energieterme.

Die Konzentration der Elektronen an der Oberfläche eines n-Halbleiters n_O verändert sich exponentiell mit dem Elektrodenpotential:

$$n_O = n_L \exp\{-(\varepsilon-\varepsilon_{fb})/kT\} \qquad (3.4.2)$$

n_L : Konzentration der Elektronenterme im Leitungsband.

Bei konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit ergibt sich die gleiche Strom-Spannungs-Charakteristik wie aus der klassischen Theorie /58/ :

$$\lg i/i_0 = \eta/b \quad . \qquad (3.4.3)$$

Der Durchtrittsfaktor α (=2.3RT/bF) hat jedoch seine anschauliche Bedeutung verloren. Für den ET über das Leitungsband gilt in erster Näherung $\alpha_+ = 0$, $\alpha_- = 1$, für einen Valenzbandmechanismus entsprechend $\alpha_+ = 1$, $\alpha_- = 0$ /59/.

Der Frequenzfaktor ist proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit. Diese ist wiederum von der Dicke d_t und der mittleren Höhe ΔE_t der Tunnelbarriere (in d_0 enthalten) abhängig /60/ :

$$W_t(E) \propto \exp(-d_t/d_0) \qquad (3.4.4)$$

Die Einfügung zusätzlicher Terme in die Bandlücke durch eine Dotierung ermöglicht einen "Resonanztunnelprozeß über stark verkürzte Tunnelstrecken (vergl.Abb.0.III). Eine weitere Erhöhung der Tunnelwahrscheinlichkeit ist durch eine Erniedrigung der Tunnelbarriere möglich. Die resultierende Tunnelwahrscheinlichkeit für einen ET über ein Resonanzzentrum ist nach Schmickler /61/ :

$$W_{t,res} = W_1 \cdot W_2 / (W_1 + W_2) \qquad (3.4.5)$$

Das Verhältnis der kathodischen Stromdichten von implantierter zu ursprünglicher Passivschicht ergibt sich zu /26/ :

$$i_{-,imp}/i_{-,p}(E) = N_{b,imp}/N_{b,p}(E) \cdot W_{t,imp}/W_{t,p}(E) \quad . \qquad (3.4.6)$$

Solange sich die Dichte der besetzten Zustände D(E) nicht durch die Ionenimplantation ändert, gilt

$$i_{-,imp}/i_{-,p}(E) = W_{t,res}/W_{t,p}(E) = \exp\left\{-\frac{d_{t,res}}{d_{0,res}}(E) + \frac{d_{t,p}}{d_{0,p}}(E)\right\} . \qquad (3.4.7)$$

Die Tunnelstrecke in der implantierten Passivschicht $d_{t,imp}$ läßt sich als Bruchteil der Tunnelstrecke in der ursprünglichen Passivschicht $d_{t,p}$ beschreiben,

$$d_{t,imp} = n \cdot d_{t,p} \quad ; \quad n < 1 \qquad (3.4.8)$$

ebenso die Höhe der Barriere ΔE_t

$$\begin{aligned} \Delta E_{t,imp} &= k \cdot \Delta E_{t,p} \quad ; \; k < 1 \\ d_{0,imp} &= d_{0,p}/\sqrt{k} \; . \end{aligned} \tag{3.4.9}$$

Mit Gleichung (3.4.7) und n = k gilt schließlich:

$$i_{-,imp}/i_{-,p}(E) = \exp\{\frac{d_{t,p}}{d_{0,p}}(E)\,(1-\sqrt{n^3})\} \tag{3.4.10}$$

Das maximale Verhältnis der Tunnelwahrscheinlichkeiten beträgt schließlich

$$W_{t,imp}/W_{t,p}(E) = \exp\{d_{t,p}/d_{0,p}\} \quad . \tag{3.4.11}$$

Durch eine hohe Termdichte kann der Resonanztunnelprozeß schließlich auf der Höhe der Fermi-Energie erfolgen. Da die Dichte der besetzten Terme dann die Termdichte des Metalls wird, gilt Gl.(3.4.7) nicht mehr.Die Eigenschaften der implantierten Elektrode nähern sich zunehmend denen des Metalls, sodaß gilt :

$$W_{t,imp}/W_{t,Me}(E) = \exp\{-\frac{d_{t,imp}}{d_{0,imp}}(E) + \frac{d_{t,Me}}{d_{0,imp}}(E)\} \tag{3.4.12}$$

mit $d_{t,Me} = d_H$ (Dicke der Helmholtz-Schicht). Metallgleiche Eigenschaften ergeben sich erst für den Fall, daß die resultierende Tunnelstrecke gegen null geht, d.h. die Terme in der Bandlücke delokalisiert sind und ein breites Zwischenband bilden.

3.4.2 'Outer sphere'-Reaktionen

3.4.2.1 Abhängigkeit des Redoxstroms von der Konzentration des Redoxsystems

Für reine 'outer sphere'-Reaktionen sollte die Stromdichte linear mit der Konzentration des Redoxsystems zunehmen, da keinerlei chemische Wechselwirkung mit der Oberfläche besteht (Gl.(3.4.1)). In Abb.3.4.II sind die Stromdichten bei konstantem Potential als Funktion der Konzentration des Redoxsystems dargestellt. Für das System Ce^{3+}/Ce^{4+} ergibt sich an einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode eine lineare Abhängigkeit der kathodischen Reaktion. Für das System Fe^{2+}/Fe^{3+} besteht ein linearer Zusammenhang an einer Hf/HfO_2(5%Pd)-Elektrode sowohl für die kathodische als auch die anodische Reaktion, an einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode ergibt sich für die kathodische Reaktion eine überproportionale Zunahme des Stroms mit der Konzentration. Das

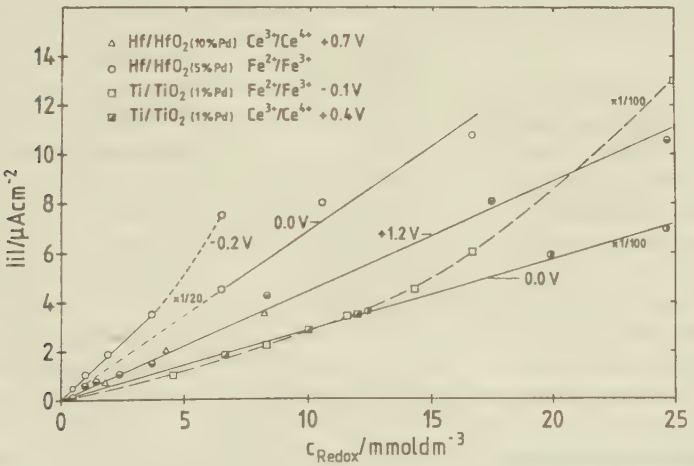


Abb.3.4.I Abhängigkeit des Redoxstroms von der Konzentration des Redoxsystems an verschiedenen implantierten Passivschichten.

spricht für eine Adsorption der Fe^{3+}-Ionen und eine damit verbundene Katalyse des Elektronentransfers.

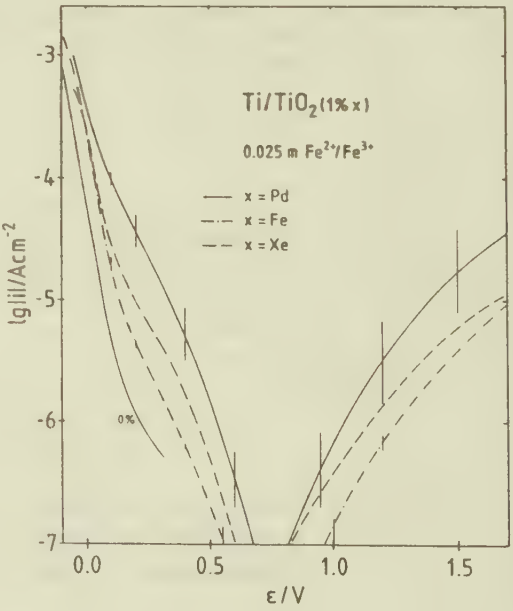
3.4.2.2 Abhängigkeit des Redoxstroms vom implantierten Element

Der Einfluß der verschiedenen Elemente, die implantiert wurden, ist in Abb.3.4.II zu erkennen. Die elektronische Leitfähigkeit nimmt in der Reihenfolge Fe,Xe,Pd zu. Dieses Ergebnis entspricht insofern der Erwartung, als die Erhöhung der Leitfähigkeit durch das elektrochemisch aktivere Palladium größer ist als durch Eisen.

Erstaunlich ist jedoch, daß das Edelgas Xenon eine größere Erhöhung als Eisen bewirkt. Da Xenon eine fast dreimal so große Atommasse wie Eisen besitzt, kann daraus nur der Schluß gezogen werden, daß neben der chemischen Natur des Implantats auch sei-

Abb.3.4.II

Tafel-Auftragung der Redoxströme des Systems Fe^{2+}/ Fe^{3+} in 0.5m H_2SO_4 an implantierten Ti-Passivschichten für verschiedene Implantate. Es wurden die Mittelwerte aus Hin- und Rücklauf gebildet; die eingezeichneten Striche geben die Streuung für 3 (Pd) bzw. 2 Elektroden (Fe) an.



ne Masse (indirekt über Implantationsschäden) zur elektronischen Leitfähigkeit der Passivschicht beiträgt.

3.4.2.3 Abhängigkeit des Redoxstroms von der Konzentration des Implantats

Abb.3.4.III zeigt die Tafel-Diagramme der Redoxströme des Systems Fe^{2+}/Fe^{3+} an Ti/TiO_2-Elektroden verschiedener Pd-Gehalte. Eine Konzentration von 0.1% bewirkt eine leichte Erhöhung der kathodischen Stromdichte um bis zu 1/2 Zehnerpotenz, ein deutlicher Anstieg um mehrere Zehnerpotenzen zeigt sich bei Konzentrationen von 0.5% und mehr. Auffällig ist die Ausbildung einer Schulter in den kathodischen Kurven, bevor alle Kurven am Flachbandpotential zusammentreffen. Dieses Verhalten zeigt einen Resonanztunnelprozeß an /62/. Die anodischen Kurven sind leicht gekrümmt, die Summe der beiden Durch-

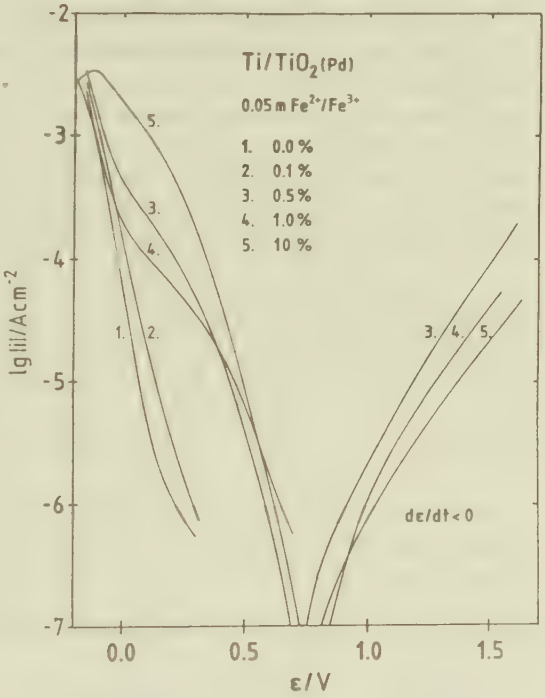


Abb.3.4.III

Tafel-Auftragung der Redoxströme an Ti-Passivschichten mit verschiedenen Konzentrationen des Implantats. (1m $HClO_4$, $\partial\varepsilon/\partial t$ = -20 mV/s)

trittsfaktoren ist kleiner als 1.

Die Stromdichte ist keine stetige Funktion der Implantatkonzentration. Hier könnten kleine Konzentrationsschwankungen an der Oberfläche wiederum eine entscheidende Rolle spielen. Andererseits ist es durchaus möglich, daß durch die Erhöhung der Konzentration und durch die damit verbundenen Erhöhung des Implantationsstroms gegenläufige Effekte auftreten.

Die Tafel-Diagramme des Redoxsystems Fe^{2+}/Fe^{3+} an Hf/HfO_2-Elektroden zeigen dagegen zwei gekrümmte Kurven, die beinahe symmetrisch zum Gleichgewichtspotential liegen (Abb.3.4.IV). Bei großen negativen Überspannungen deutet sich ein Grenzstrom an, ein weiterer Anstieg (wie bei Ti/TiO_2) ist nicht zu erkennen. Die Stromdichte ist eine annähernd stetige Funktion der Konzentration des implantierten Palladiums. Die Auftragung $\lg i = f(\lg c_{imp})$ ergibt eine Gerade mit der Steigung m :

$$\lg(|i|/i') = m \lg c_{imp}/\% \qquad (3.4.13)$$

mit $i' = i(c_{imp} = 1\%)$.

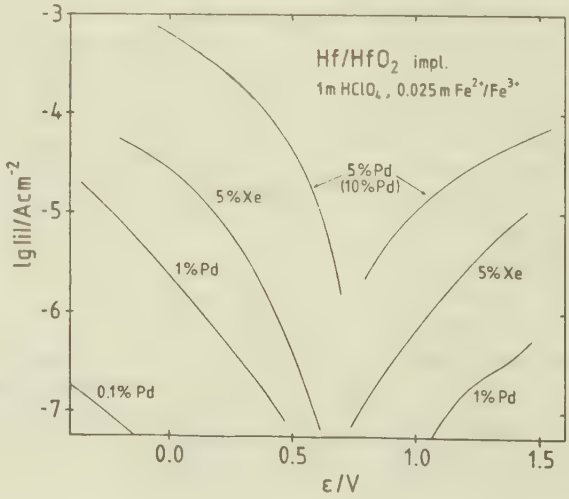


Abb.3.4.IV

Tafel-Auftragung der Redoxströme an Hf-Passivschichten mit verschiedenen Pd-Konzentrationen (1m $HClO_4$, $\partial\varepsilon/\partial t$ = 20 mV/s.

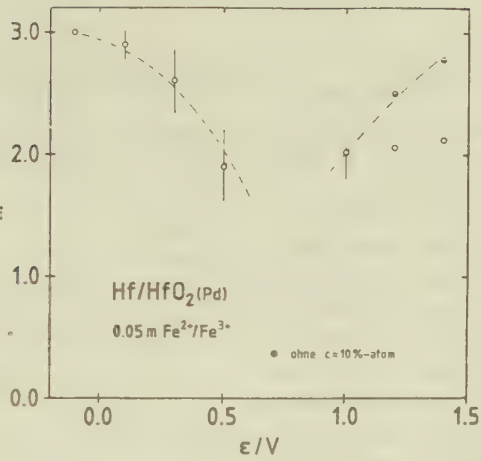


Abb.3.4.V

Exponent m der Konzentrationsabhängigkeit nach Gl.(3.4.13).

In Abb.3.4.V ist die Steigung für verschiedene Überspannungen aufgetragen. Sie liegt im gesamten untersuchten Bereich zwischen 1.6 und 3.0 . Ob ein funktioneller Zusammenhang mit der Überspannung besteht, ist wegen der großen Unsicherheit der einzelnen Werte nicht zu entscheiden. In erster Näherung nimmt die Stromdichte quadratisch mit der Pd-Konzentration zu:

$$i = i' \cdot c_{imp}^2 \quad . \tag{3.4.14}$$

Für die Austauschstromdichte i_0 ergibt sich durch die Verknüpfung von experimenteller (Gl.(3.4.14)) und theoretischer (Gl.(3.4.10)) Abhängigkeit mit n=k die Beziehung (3.4.15).

$$i_0' \cdot c_{imp}^2 = i_{0,p} \exp\{\frac{d_{t,p}}{d_{0,p}}(E)\ (1-\sqrt{n^3})\} \tag{3.4.15}$$

Mit Hilfe eines einfachen geometrischen Modells läßt sich die Verkürzung der mittleren Tunnelstrecke beschreiben. Zur Halbierung der Entfernung zwischen zwei Tunnelzentren ist eine Verdoppelung der Verunreinigung in einer Raumrichtung nötig, also eine Verachtfachung der Volumenkonzentration. Führt man entsprechende Berechnungen für die Verkürzung der Tunnelstrecke durch (mit der Näherung, daß die Verringerung der Resonanztunnelstrecke der Verringerung der mittleren einzelnen Tunnel-

strecke entspricht), ergibt sich oberhalb von c_{imp} = 1% ein linearer Zusammenhang zwischen lg c_{imp} und $(1-\sqrt{n^3})$ (Abb.3.4.VI). Wenn man weiterhin berücksichtigt, daß im Ausgangsmaterial bereits vorhandene Störstellen als Resonanzzentren wirken können, müssen unterschiedliche Anfangsbedingungen diskutiert werden:

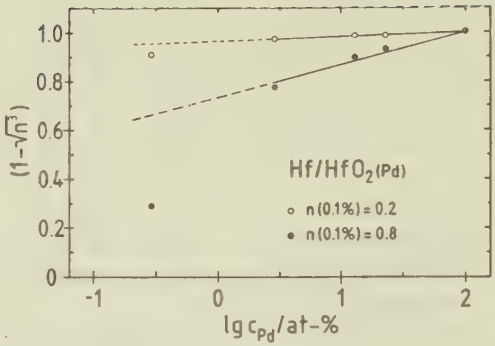


Abb.3.4.VI

Verknüpfung der experimentellen Konzentrationsabhängigkeit des Redoxstroms mit der Verkürzung der Tunnelstrecke/ Absenkung der Barriere mit Hilfe eines stark vereinfachten Modells. Die Konzentration des Pd ist in at-%, bezogen auf alle vorhandenen Metallionen, angegeben.100% Pd bedeutet reines PdO , für das näherungsweise n = 0 gesetzt wurde. Ebenso wurde n = k angenommen.

- Wenn die Implantation von 0.1% Pd ($\hat{=}$ $8.3\cdot10^{19}$ Atomen/cm^3) die Tunnelstrecke erheblich verringert, z.B. n = 0.2 (d.h. Zunahme der Zentren um den Faktor 125), dann betrug die Tunnelstrecke vorher $d_{t,p}$ = 26.3 nm und damit mehr als die halbe Schichtdicke. Die Austauschstromdichte der ursprünglichen Passivschicht ergibt sich zu lg $i_{0,p}$ = -119. Die Konzentration der Resonanzzentren $n_{z,p}$ betrüge $6.6\cdot10^{17}$ cm^{-3} .

- Verringert die Implantation von 0.1% Pd die Tunnelstrecke nur minimal z.B. n = 0.8 (d.h. Verdoppelung der Zentren), ergibt sich $d_{t,p}$ = 3.4 nm < d/10, lg $i_{0,p}$ = -19.3 und $n_{z,p}$ = $4.2\cdot10^{19}$ cm^{-3} .

In Tab.3.4.1 sind die kinetischen Daten der Redoxsysteme Fe^{2+}/Fe^{3+} und Ce^{3+}/Ce^{4+} an sämtlichen implantierten Passivschichten zusammengestellt.

Tabelle 3.4.1 a)

Kinetische Daten des Redoxsystems Fe^{2+}/Fe^{3+} und Ce^{3+}/Ce^{4+} an implantierten Ti-Passivschichten

	%	Impl.	Durchtrittsfaktor kathodisch	Durchtrittsfaktor anodisch	lg i_0/Acm^{-2}
Fe^{2+}/Fe^{3+}	-	--	0.66	-	< -10
	0.1	Pd	0.48	-	(-8.5)
	0.5		0.4/0.16/0.39	0.22/0.15	-6.5
	1		0.5/0.26	0.16	-7.5
			0.37/0.15/0.3	(0.33)/0.17	-6.5
			0.50/0.28	0.25-0.08	-7.7
			0.50/0.20/0.41	0.25-0.08	-7.1
			0.50/0.28	0.25-0.09	(-7.5)
	10		0.16/0.39	0.25/0.15	-7.2
	1	Fe	0.60/0.27	0.21/0.13	-7.8
			0.60/0.27	0.21/0.13	-7.8
	10		0.35	0.12/0.09	-7.0
	1	Xe	0.50/0.24/0.41	0.25-0.08	-7.8
Ce^{3+}/Ce^{4+}	0.1	Pd	0.30	-	< -9
	1		0.30	-	< -8
	10		0.36	-	(-6.8;-8)
	1	Fe	0.55/0.21/0.15	-	(-8)
			0.50/0.21/0.17	-	(-8)
	10		0.34	-	(-9)
	1	Xe	0.42	-	< -9

Tabelle 3.4.1 b)

Kinetische Daten der Redoxsysteme Fe^{2+}/Fe^{3+} und Ce^{3+}/Ce^{4+} an implantierten Hf-Passivschichten

	%	Impl.	Durchtrittsfaktor kathodisch	Durchtrittsfaktor anodisch	lg i_0/Acm^{-2}
Fe^{2+}/Fe^{3+}	0.1	Pd	-	-	( )
	1		0.17/0.22	(0.14)	(-8)
			0.09/0.17	-	(-7.6)
	5		0.15-0.50	0.26-0.17	-6
			0.10-0.37	0.23/0.19	-7
			0.06-0.33	0.13-0.08	-6.5/-7
	10		0.04-0.50	0.17	-6.4
	5	Xe	0.03-0.18	0.09	(-7.5)
Ce^{3+}/Ce^{4+}	0.1	Pd	0.07-0.22	-	( )
			0.10/0.22	-	( )
	1		0.08-0.18	(0.16)	(-8.4)
	5		0.18		(-8)
			0.07/0.37		(-7.9)
			0.18	0.42-0.18	-7.5
			0.07/0.30	0.42-0.18	-7.3
			0.18	0.42-0.18	-7.5
			0.0-0.54	0.42-0.18	-7.4
	5	Xe	0.03-0.22	-	~-8

Anmerkung: Verschiedene lineare Bereiche sind durch / getrennt, ein Bindestrich - bedeutet, daß sich die Steigung in der Tafel-Auftragung kontinuierlich verändert. Werte in Klammern sind unsicher.

3.4.2.4 Temperaturabhängigkeit des Redoxstroms

Die experimentelle Stromdichte ist exponentiell von der Temperatur abhängig. Es gilt:

$$i = k \cdot c \cdot F \quad \text{und} \quad k = k_m \exp(-E_a/RT) \; . \tag{3.4.16}$$

Die experimentelle Aktivierungsenergie E_a ist noch vom Elektrodenpotential abhängig:

$$E_a = E_{a,0} - n e \alpha_T \tag{3.4.17}$$

Die Aktivierungsenergie im Gleichgewicht $E_{a,0}$ ergibt sich aus der Extrapolation der experimentellen Aktivierungsenergie auf die Überspannung $\eta = 0$ oder durch eine Arrhenius-Auftragung der Austauschstromdichte:

$$\frac{d \lg i_0}{d\ 1/T} = - E_{a,0}/R \; . \tag{3.4.18}$$

Die Verteilung der Energiezustände des Redoxsystems wird mit steigender Temperatur breiter und flacher. Bei großem Abstand der Fermi-Energie des Halbleiters von der Energie des Verteilungsmaximums im Elektrolyt wird sich eine Erhöhung der Termdichte ergeben. Wenn der ET bevorzugt auf der Höhe der Fermi-Energie stattfindet, läßt sich, wie Schultze und Vetter /60/ am am Beispiel der Sauerstoffentwicklung am Platin gezeigt haben, die Aktivierungsenergie der anodischen Reaktion mit der Solvensreorganisationsenergie λ korrelieren :

$$E_a = (E - E_F + \lambda)^2 / 4\lambda \; . \tag{3.4.19}$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Elektronentransfers wurden die Redoxströme in einem Temperaturbereich von 0 bis 55 °C bestimmt.

An implantierten Hf-Passivschichten ergab sich für den kathodischen und den anodischen ET die gleiche Temperaturabhängigkeit wie auch für den anodischen ET an implantierten Ti-Passivschichten. Sie ist deutlich geringer als für den kathodischen ET an implantierten und ursprünglichen Ti-Passivschichten.

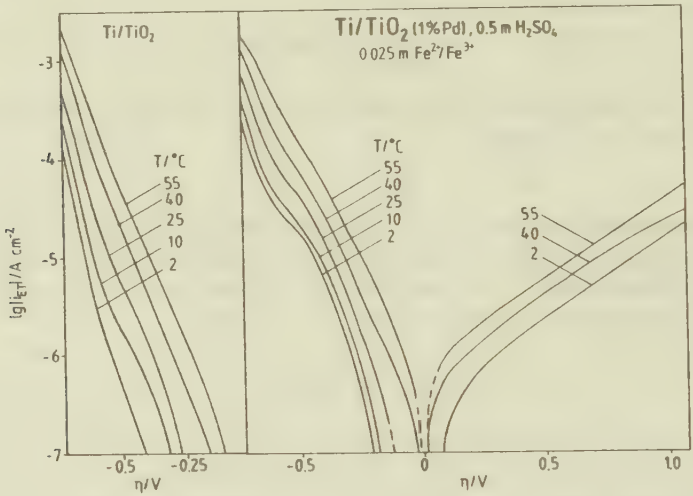


Abb.3.4.VII

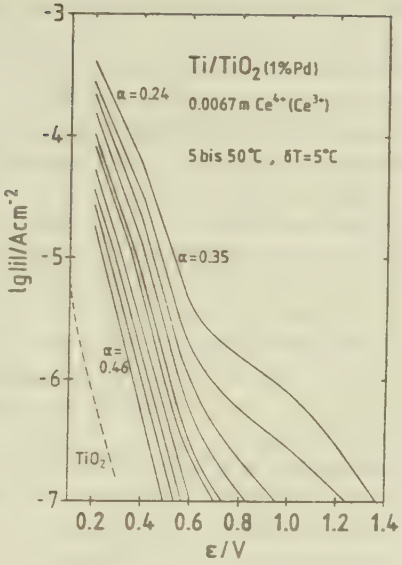
Temperaturabhängigkeit der Redoxströme des Redoxsystems Fe^{2+}/Fe^{3+} an einer ursprünglichen und einer mit 1% Pd implantierten Ti-Passivschicht.

Abb.3.4.VII zeigt die Temperaturabhängigkeit der Redoxströme des Systems Fe^{2+}/Fe^{3+} an einer ursprünglichen und einer mit 1% Pd implantierten Ti-Passivschicht. Sie hat sich durch die Ionenimplantation nicht wesentlich geändert. Die bei tiefen Temperaturen auftretende Schulter verschwindet mit steigender Temperatur.

Im Gegensatz dazu tritt bei der Ce^{4+}-Reduktion mit steigender Temperatur eine Differenzierung der $\lg|i|/\varepsilon$ -Kurve ein: aus

Abb.3.4.VIII →

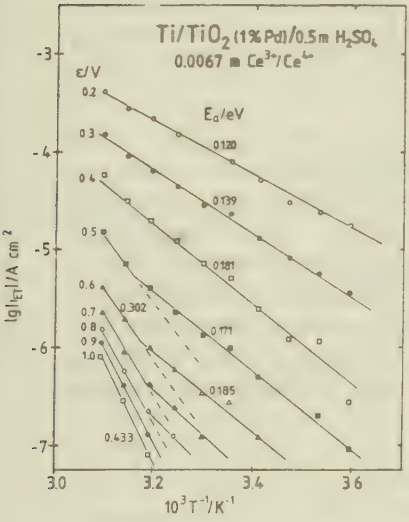
Temperaturabhängigkeit der Ce^{4+}-Reduktion an einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode.



-- -- -- -- -- -- --

Abb.3.4.IX ↓

Arrhenius-Auftragung der Ce^{4+}-Reduktion an einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode. Die Werte sind der Abb.3.4.VIII entnommen.



einer einzigen Geraden mit α_- = 0.46 bei 5°C wird schließlich bei 55°C eine Kurve mit einem Knick bei 0.4V und einer Schulter oberhalb von 0.6 V (Abb.3.4.VIII).

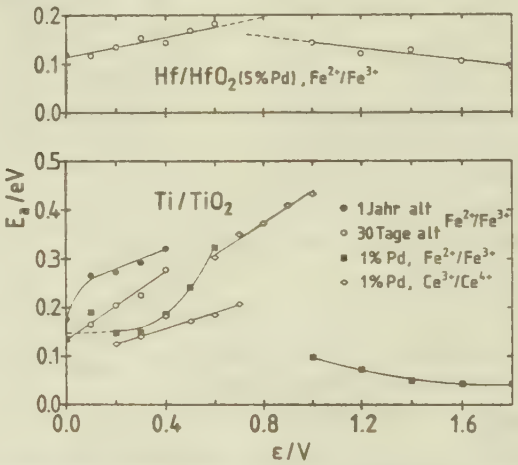
Die Arrhenius-Auftragungen ergaben zum Teil Geraden über den gesamten Temperaturbereich, oft aber auch zwei Geradenbereiche, sodaß bei Temperaturen oberhalb von ca. 40°C grössere Steigungen und damit und damit auch größere Ak-

tivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren resultierten. Im Fall der Ce^{4+}-Reduktion an einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode ist das Auftreten einer zweiten Aktivierungsenergie in Abb.3.4.IX deutlich zu erkennen .

Dieser Effekt ist dann zu erwarten, wenn der Tunnelprozeß dadurch an Bedeutung verliert, daß die Elektronen die Tunnelbarriere durch thermische Aktivierung überwinden können /60/. Die Extrapolation auf 1/T=0 führt dann zu zwei Frequenzfaktoren, die sich um die Tunnelwahrscheinlichkeit unterscheiden.

Abb.3.4.X

Aktivierungsenergie E_a als Funktion des Elektrodenpotentials für verschiedene ETR an Ti- und Hf-Passivschichten.



Die aus der Steigung der Arrhenius-Geraden bestimmten Aktivierungsenergien sind in Abb.3.4.X als Funktion des Elektrodenpotentials exemplarisch aufgetragen. Sie liegen für alle untersuchten Elektroden zwischen 0.1 und 0.5 eV für die Reduktion und zwischen 0.025 und 0.18 eV für die Oxidation.

Wie zu erwarten nimmt die Aktivierungsenergie des kathodischen ET mit sinkender Überspannung bei entsprechend zunehmender Bandverbiegung zu. Die Aktivierungsenergien des anodischen ET liegen deutlich niedriger und zeigen zudem eine sehr geringe Potentialabhängigkeit.

Der Vergleich der Aktivierungsenergien von reinen und implantierten TiO_2-Passivschichten zeigt, daß sich die Aktivie-

rungsenergie durch die Ionenimplantation nur geringfügig verringert.

Nimmt man an, daß die kathodische Aktivierung der Anregung eines Elektrons vom Metall in das Leitungsband entspricht, so erscheint dieses Ergebnis sinnvoll, da durch die Dotierung die Fermi-Energie eines n-Halbleiters näher an das Leitungsband heranrückt.

An implantierten HfO_2-Passivschichten ergaben sich gleichgroße Werte. In diesem Fall liegt sicher kein n-Halbleiter vor, die Fermi-Energie befindet sich in der Mitte der Bandlücke. Die Vermutung liegt nahe, daß die Anregung der Elektronen aus dem Metall in eine Art "Zwischenband", das etwa in der Mitte der Bandlücke beginnt, erfolgt.

Die aus der Extrapolation der Geraden der Arrhenius-Diagramme auf 1/T=0 erhaltenen Häufigkeitsfaktoren sind als lg k_m in Abb.3.4.XI als Funktion der Überspannung aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Häufigkeitsfaktoren des anodischen ET um mehrere Zehnerpotenzen unter denen des kathodischen ET liegen.

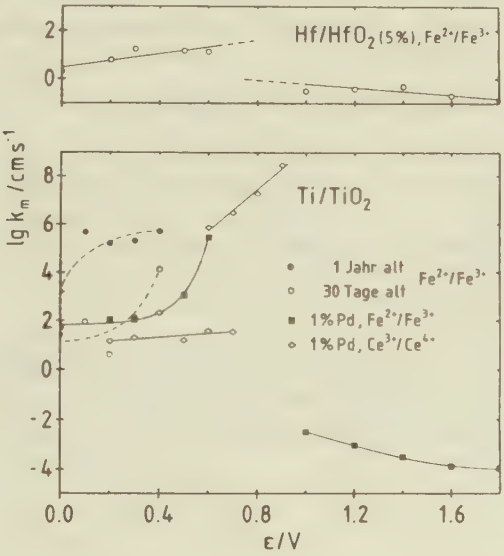


Abb.3.4.XI

Häufigkeitsfaktoren k_m als Funktion des Elektrodenpotentials für dieselben Elektroden wie in Abb.3.4.X.

Aus theoretischen Überlegungen sollte der Häufigkeitsfaktor für den ET an Metallen etwa 10^4 cm/s betragen /63/. Bei Tunnelprozessen gilt dagegen $k_m < 10^4$ cm/s /64/.

Kathodisch liegen die meisten Werte ebenfalls unter 10 . Allerdings deutet sich im Fall der Ti-Passivschichten bei abnehmender Überspannung ein steiler Anstieg an, der zu $k_m > 10^4$ cm/s führt. Möglicherweise wird die Tunnelwahrscheinlichkeit ab einer bestimmten Bandverbiegung sehr klein, weil an der Oberfläche auf der Höhe der Fermi-Energie keine Resonanzzentren mehr zur Verfügung stehen. Der ET muß dann über die RRS erfolgen mit der entsprechend potialabhängigen Aktivierungsenergie (Gl.(3.4.17)).

Aus Abb.3.4.X lassen sich mit Hilfe der Gl.(3.4.17) die in Tab.3.4.2 zusammengestellten Durchtrittsfaktoren bestimmen:

$$\alpha_T = \partial E_a / \partial en$$

Eine Übereinstimmung mit den bei 25°C bestimmten Werten α_+ und α_- ist nicht zu erkennen, sodaß gilt:

$$\alpha_T \neq \alpha_{Tafel}$$

Tabelle 3.4.2

Mit Hilfe von Gl.(3.4.17) aus Abb.3.4.X abgeschätzte Durchtrittsfaktoren

Elektrode	%	Impl.	Redox	Bemerk.	α_-	α_+
HfO_2	5	Pd	Fe		0.10	0.067
TiO_2	-	--	Fe	30 d	0.36	-
	-	--	Fe	1 a	0.21	-
	1	Pd	Fe		0.33-0.80	0.12
	1	Pd	Ce		0.16/0.33	-

Der Vergleich der Abb.3.4.X und XI zeigt, daß die für das Gleichgewicht geltende Beziehung

$$k_{m,-}\exp(-E_{a,-}/kT) = k_{m,+}\exp(-E_{a,+}/kT) \qquad (3.4.20)$$

in erster Näherung erfüllt ist.

3.4.2.5 Einfluß des Temperns auf den Redoxstrom

Der Einfluß des Temperns auf die elektronische Leitfähigkeit der Ti- und Hf-Passivschichten kann mit Hilfe der Ce^{4+}-Reduktion gezeigt werden.

In Abb.3.4.XII sind die Tafel-Auftragungen vor und nach dem Tempern der Ti-Passivschichten gegenübergestellt. Die Überspannung der ETR hat deutlich abgenommen, die Elektroden haben sich angeglichen. Das läßt sich mit der parallel aufgetretenen Erhöhung des Flachbandpotentials (vgl.Kap.3.3) erklären, die dazu führt, daß die Fermi-Energie des Redoxsystems näher an das Leitungsband rückt. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß sich der Abstand der Fermi-Energie (im Halbleiter) vom Leitungsband nicht stärker als das Flachbandpotential erhöht.

Die Angleichung der Tafel-Geraden der ursprünglichen und der verschiedenen implantierten Elektroden muß also nicht zwangsläufig bedeuten, daß alle Elektroden den gleichen Zustand erreicht haben.

Im Fall der Hf/HfO_2(5%Xe)-Elektrode führte das Tempern zu einer Verringerung des Redoxstroms um fast eine Zehnerpotenz (Abb.3.4.XVII). Die Werte lagen jedoch noch deutlich über denen der ursprünglichen Passivschicht und erwiesen sich zudem als besser reproduzierbar. Mit Hilfe XPS-Messungen konnte gezeigt werden, daß Xenon nach dem Tempern in fast unverminderter Konzentration in der Schicht vorhanden ist. Dieses Resultat steht im Einklang mit Untersuchungen an Ta-Passivschichten, die mit Xenon implantiert waren. Es zeigte sich, daß Xenon erst oberhalb von 600°C entweicht /65/.

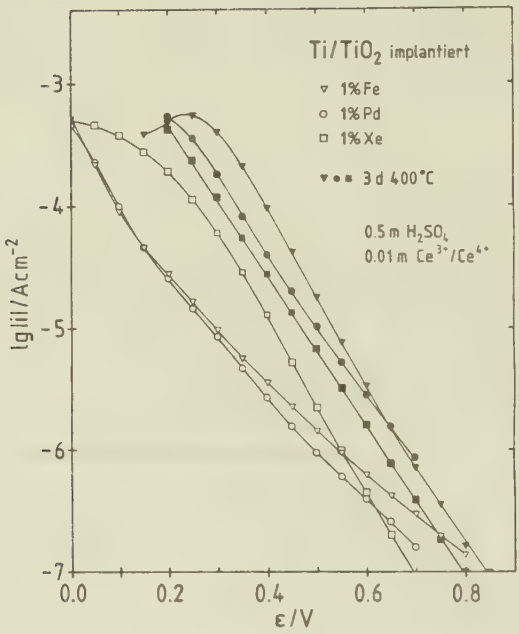


Abb.3.4.XII Einfluß des Temperns bei 400°C in Luft auf die Ce^{4+}-Reduktion an verschiedenen implantierten Ti-Passivschichten.

3.4.2.6 Reproduzierbarkeit und Stabilität der Elektroden

Dieses Kapitel beschäftigt sich im 1.Teil mit der Reproduzierbarkeit des gewünschten Implantationsprofils. Im 2.Teil werden die typischen Veränderungen der Passivschichten während der Messungen beschrieben.

Mit Hilfe der Redoxstrommessungen sind Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Ionenimplantation möglich, da der ET, wenn er über Elektronenterme in der Bandlücke abläuft, sehr empfindlich auf Änderungen der Konzentration reagiert. Dabei ist der Bereich unmittelbar unter der Oberfläche von besonderer Bedeutung, da dort die Konzentration des Implantats stark abfällt (vgl.Kap.1.III).

Durch Verringerung der Ionenenergie läßt sich der oberflächennächste Gauß-Peak weiter zur Oberfläche schieben. Allerdings existiert praktisch eine Energieschwelle, die nicht unterschritten werden kann. Unterschiedliche Ionenströme (=Dosisleistung) bewirken sicherlich Unterschiede im Ausmaß der Strahlenschädigung, denn Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit von TiO_2, das mit Kr^+-Ionen implantiert worden war, zeigen eine deutliche Zunahme mit der Dosisleistung /49/.

Als Unsicherheitsfaktor bleibt allerdings das Ausgangsmaterial bestehen, das von Probe zu Probe unterschiedliche Voraussetzungen mitbringen kann. Einen Hinweis auf derartige Schwankungen gibt die Farbe der 20V-Passivschicht auf Hf; unter sonst gleichen Bedingungen entstehen sowohl gelbe als auch auberginefarbene Schichten.

Abb.3.4.XIII zeigt die Tafel-Diagramme der fünf Ti/TiO_2(1% Pd)-Elektroden und einer ursprünglichen Ti-Passivschicht. Auf der kathodischen Seite beträgt die Erhöhung der Stromdichte gegenüber dem ursprünglichen Material etwa 0.6 bis 1.8 Zehnerpotenzen, die Streuung aber auch bis zu 1.5 Zehnerpotenzen. Anodisch beträgt die Streuung 1 Zehnerpotenz, die Erhöhung jedoch mehr als 2 Zehnerpotenzen.

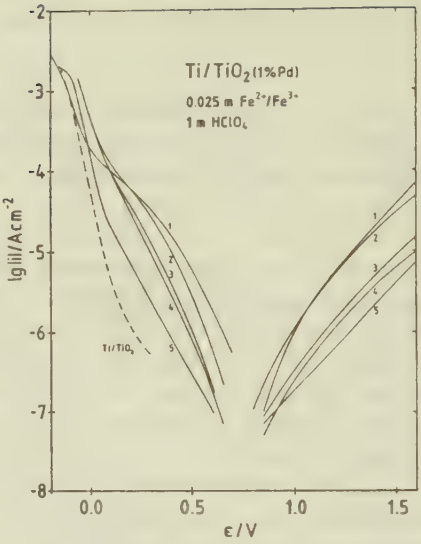


Abb.3.4.XIII

Vergleich der Redoxströme des Redoxsystems Fe^{2+}/Fe^{3+} an den mit 1% Pd implantierten Ti-Passivschichten.
Die kleinste Ionenenergie betrug bei den mit "1" und "5" gekennzeichneten Elektroden 20 keV, bei den übrigen 15 keV.

Wichtig für die Reproduzierbarkeit erscheint hier die Wahl der kleinsten Implantationsenergie. Die Kurven "1" und "5" repräsentieren den minimalen bzw. maximalen Implantationseffekt. Sie wurden an zwei Elektroden gemessen, die mit Pd-Ionen von mindestens 20 keV implantiert worden waren. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, daß die aktuelle Implantationskonzentration dicht unter der Oberfläche relativ kleine Werte annimmt und (bedingt durch den steilen Konzentrationsgradienten (s.Abb. 1.3.III)) stark schwankt.

Die drei Elektroden, die mit Pd-Ionen von mindestens 15 keV implantiert worden waren, zeigen besonders kathodisch eine deutliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit mit einer Streuung von nur noch 1/2 Zehnerpotenz. Anodisch zeigt sich keine deutliche Verbesserung, sodaß der Schluß naheliegt, daß noch andere Parameter eine Rolle spielen.

Die Größe des Ionenstroms (Dosisleistung) ist ein Maß für die Häufigkeit, mit der die Ionen pro Zeiteinheit in den Festkörper eindringen. Die Störungen, die bei diesem Prozeß entstehen,sollten dem Ionenstrom proportional sein. Tatsächlich zeigt sich ein überproportionaler Anstieg der elektrischen Leitfähig-

keit von TiO_2 mit zunehmendem Ionenstrom /49/. Wie später gezeigt wird, lassen sich auch andere Effekte der Ionenimplantation auf die mit dem Eindringen der Ionen verbundenen Wechselwirkungen zurückführen. So erscheint es plausibel, den höchsten anodischen Redoxstrom der (Index "1") mit dem höchsten Implantationsstrom in Verbindung zu bringen. Exakte Aussagen sind jedoch nur möglich, wenn die Parameter systematisch variiert werden.

Abb.3.4.XIV

Vergleich der Redoxströme des Redoxsystems Fe^{2+}/Fe^{3+} in 1m $HClO_4$ an den mit 5% Palladium implantierten Hf-Passivschichten. Die kleinste Ionenenergie betrug bei den mit "1" und "5" gekennzeichneten Elektroden 30 keV, bei den übrigen 15 keV.

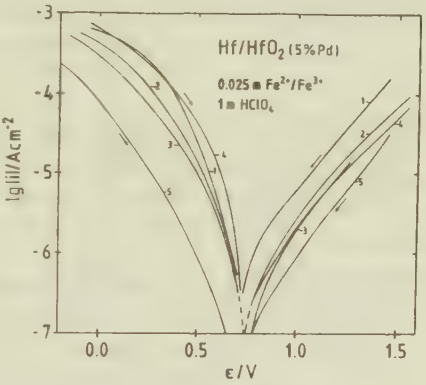


Abb.3.4.XIV zeigt das Tafel-Diagramm der fünf Hf/HfO_2(5%Pd)-Elektroden. Die Fehlerbreite $\Delta \lg|i|$ beträgt kathodisch etwa ± 0.7 und anodisch etwa ± 0.5. Auch hier zeigt sich, daß die Streuung durch eine Erniedrigung der kleinsten Ionenenergie erheblich verbessert werden kann ($\Delta \lg|i|$ sinkt auf ± 0.3 bzw. ± 0.1).

Reversible Veränderungen der Elektrode zeigen sich in immer wiederkehrenden Hysteresen. Im Fall der Pd-implantierten Elektroden mit Konzentrationen von mehr als 1% ist das Auftreten eines größeren Reduktionsstroms nach erfolgter Pd-Reduktion besonders deutlich. Nach Unterschreiten eines kritischen Elektrodenpotentials ist die kathodische Stromdichte bei gleichen Potentialen größer. Abb.4.3.XV zeigt diesen Vorgang am Beispiel der Ce^{4+}-Reduktion an einer Hf/HfO_2(5%Pd)-Elektrode. Unterhalb

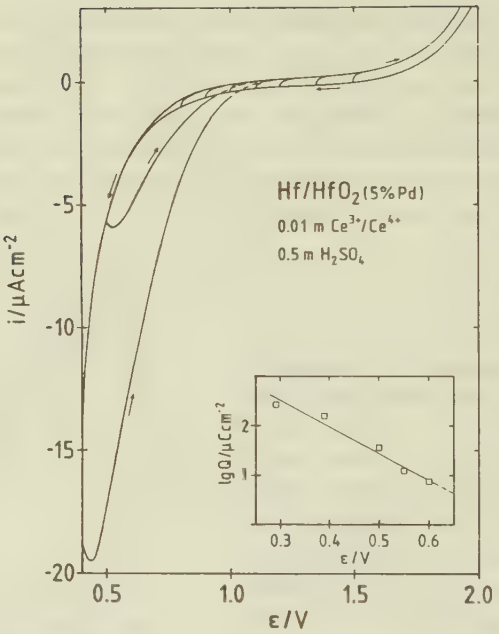


Abb.3.4.XV

Ausbildung einer Hysterese im Redoxstrom. Die Messung begann bei $\varepsilon > 2$ V. Zusätzlich eingezeichnet ist die kathodische Ladung als Funktion des unteren Umkehrpotentials. (Grundelektrolyt: 0.5m H_2SO_4)

von +0.7 V weicht die Strom-Spannungs-Kurve von dem (für eine unveränderte Elektrode erwarteten Verlauf) ab. Die Kurve mit negativem Potentialvorschub ist jedoch sehr gut reproduzierbar, d.h. der Zustand der Elektrode nach dem Abschluß eines Zyklus ist immer wieder derselbe.

Die kathodisch umgesetzte Ladung $Q = Q_{Pd,red} + Q_{Redox}$ nimmt etwa logarithmisch mit fallendem Elektrodenpotential zu (Abb. 3.4.XV). Dem steht jedoch keine entsprechende anodische Ladung gegenüber. Daraus läßt sich schließen, daß die gemessene Ladung im wesentlichen einem größeren Elektronentransferstrom zuzuschreiben ist. Folglich bedarf es lediglich der Reduktion eines sehr kleinen Teils des implantierten Palladiums, um den ET stark zu beschleunigen.

Liegt das Gleichgewichtspotential des Redoxsystems nur wenig oberhalb des kritischen Potentials (z.B. Fe^{2+}/Fe^{3+}), tritt diese Aktivierung nur in abgeschwächter Form auf.

Bei allen Elektroden mit Implantatkonzentrationen von 1% und weniger zeigt sich kathodisch eher eine Desaktivierung.

Umgekehrt tritt eine anodische D e s a k t i v i e r u n g immer dann ein, wenn ein kritisches Potential überschritten wird (Oxidation von Pd zu PdO und PdO_2 ?). Dieses liegt oberhalb von etwa 1.2V. Meßwerte von der unveränderten Elektrode erhält man dann nur, wenn die Stromdichten bei sinkenden Potentialen ausgewertet werden. Auf diese Weise ergeben sich mit steigendem maximalen Elektrodenpotential parallele Kurven, die zu kleineren Stromdichten verschoben sind.

Parallel zu den reversiblen Veränderungen traten auch irreversible auf, die einen Einfluß auf den ET ausüben. Hierbei handelte es sich um eine anodische Nachpassivierung, eine kathodische Passivierung und eine anodische Aktivierung.

Ein Beispiel für eine starke anodische Nachpassivierung zeigt Abb.3.4.XVI. Nach der Polarisation einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode bis +3.8 V sank die Stromdichte der Fe^{3+}-Reduktion auf Werte ab, die für eine reine Passivschicht typisch sind

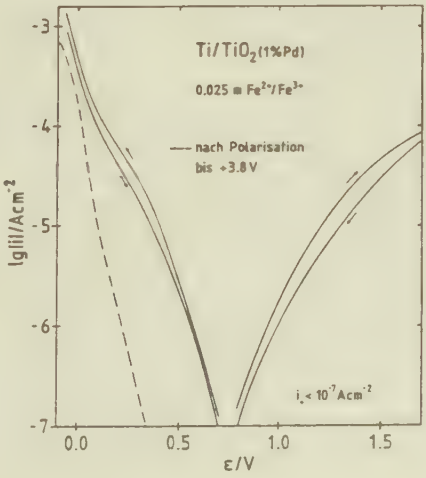


Abb.3.4.XVI

Einfluß der anodischen Nachpassivierung auf den ET an einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode. (Grundelektrolyt: vorher 0.5m H_2SO_4, nachher 1m $HClO_4$)

(vgl.Abb.3.4.II u.III). Außerdem konnte wie bei den ursprünglichen Passivschichten kein anodischer Redoxstrom gemessen werden (lg i <-7). Dies kann mit der Neubildung einer Oxidschicht an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt erklärt werden. Diese Schicht bestimmt schließlich die Eigenschaften der gesamten Schicht.

Bei anderen Elektroden ist die Nachpassivierung weniger stark ausgeprägt, sie wirkt sich jedoch immer stärker auf den anodischen ET aus.

Im Fall der Hf/HfO_2(5%Xe)-Elektrode verringerte sich die Stromdichte der Ce^{4+}-Reduktion durch die Polarisation bis 2.5 V um etwa eine Zehnerpotenz (Abb.3.4.XVII).

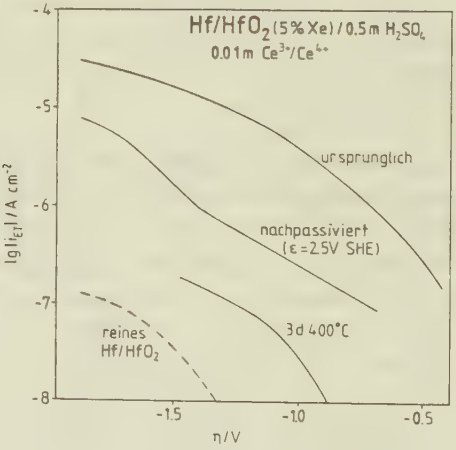


Abb.3.4.XVII

Einfluß der verschiedenen Nachbehandlungen auf die Ce^{4+}-Reduktion an der Hf/HfO_2(5%Xe)-Elektrode.
(Grundelektrolyt: 0.5m H_2SO_4)

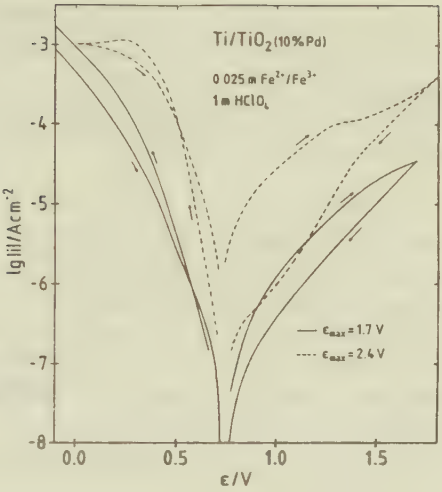


Abb.3.4.XVIII

Anodische Aktivierung der mit 10% Pd implantierten Ti-Passivschicht. (Grundelektrolyt: 1m $HClO_4$)

Die anodische A k t i v i e r u n g tritt nur bei Elektroden mit Implantationskonzentrationen von 5 und 10% Pd oder Fe auf. Sie steht offensichtlich mit der Anreicherung von Pd bzw. Fe an der Oberfläche im Zusammenhang (vgl.Kap.3.2.2). Eine derartige Anreicherung ist durch eine Migration der implantierten Ionen denkbar und wurde in Passivschichten auf Hf/Pd-Legierungen nach einer Polarisation bis $\varepsilon_p \geq +4.7$ V mit Hilfe von XPS-Messungen nachgewiesen /66/.

Abb.3.4.XVIII zeigt die anodische Aktivierung der Ti/TiO_2-(10%Pd)-Elektrode. Durch die Erhöhung des maximalen Elektrodenpotentials um nur 0.7 V nimmt die kathodische Stromdichte um bis zu 1.5 Zehnerpotenzen zu. Die anodische Stromdichte nimmt weniger stark zu, allerdings vergrößert sich die Hysterese.

Weiterhin ist deutlich zu erkennen, daß für die aktivierte Elektrode je nach der weiteren Behandlung zwei verschiedene Austauschstromdichten resultieren. Der Wert nach der anodischen Polarisation liegt mit etwa 0.06 $\mu A/cm^2$ nur wenig über dem der nicht aktivierten Elektrode, nach kathodischer Polarisation erhöht er sich auf 2 $\mu A/cm^2$. Die Durchtrittsfaktoren stiegen im kathodischen Bereich von 0.37-0.51 auf 0.43-0.76 . Die vergrös-

serte Hysterese zeigt, daß die Erhöhung des Redoxstroms hauptsächlich auf das Pd an der Oberfläche der reduzierten Elektrode zurückzuführen ist. In den durch die Ionenimplantation gestörten Passivschichten reicht ein geringerer Potentialabfall für die Migration der Ionen aus.

Die Untersuchung der Wasserstoffentwicklung veränderte die ungetemperten Ti/TiO_2-Elektroden so stark, daß sich die elektronische Leitfähigkeit änderte. Im Tafel-Diagramm in Abb. 3.4.XIX ist eine deutliche Veränderung einer mit 1% Pd implantierten Passivschicht zu erkennen: während die kathodische Stromdichte noch etwas anstieg, ergab sich anodisch eine Verringerung um mehr als 1 Zehnerpotenz und eine Abnahme des Durchtrittsfaktors, d.h. eine Annäherung an die ursprüngliche Passivschicht.

Diese Passivierung zeigt, daß die Passivschichten während der Wasserstoffentwicklung nicht nur eine Verdünnung durch reduktive Auflösung (s.u.) erfahren haben können.

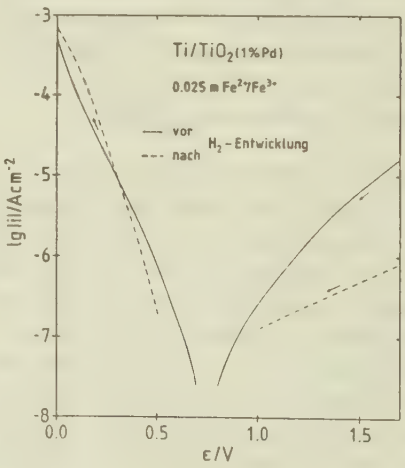


Abb.3.4.XIX

Kathodische Passivierung durch die Wasserstoffentwicklung an einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode. (Grundelektrolyt: vorher 1m $HClO_4$; nachher 0.5m H_2SO_4)

3.4.3 'Inner-sphere'-Reaktionen

Für die Wasserstoffentwicklung (Rkt.(19)) im sauren Medium werden folgende Mechanismen diskutiert /67/ :

$$M + e^- + H_3O^+ \rightleftharpoons M\text{-}H + H_2O \qquad \text{(Volmer)}$$

$$2\ M\text{-}H \rightleftharpoons 2\ M + H_2 \qquad \text{(Tafel)}$$

$$M\text{-}H + H_3O^+ + M + e^- \rightleftharpoons 2\ M + H_2O + H_2 \qquad \text{(Heyrowski)}$$

M : Atom einer Festkörperoberfläche .

Wenn es sich bei dem Festkörper um ein Oxid handelt, ist damit zu rechnen, daß die Bildung des molekularen Wasserstoffs durch eine Oxidreduktion substituiert wird. Deshalb kann die gemessene Stromdichte auch eine Reduktion des Oxids enthalten.

An TiO_2 kann die Wasserstoffentwicklung schon bei kleinen Überspannungen ablaufen, da das Gleichgewichtspotential des Systems H_2/H^+ in der Nähe des Flachbandpotentials von TiO_2 liegt. Bei sinkendem Elektrodenpotential findet eine Anreicherung von Elektronen an der Oberfläche statt, die sich dann wie ein Metall verhält ("Entartung"). Eine weitere Erhöhung der Überspannung wirkt sich vor allem auf den Potentialabfall in der Helmholtz-Schicht aus. Dadurch ist die Energie des Leitungsbandes an der Oberfläche E_L^O nicht mehr an die Fermi-Energie des Redoxsystems geknüpft und verschiebt sich mit dem Elektrodenpotential. Schließlich kann bei sehr hohen Überspannungen E_O^L über die Energie des Maximums der Termverteilung des Redoxsystems gelangen und die Stromdichte wieder abnehmen /58/.

In Abb.3.4.XX sind die Tafel-Diagramme der kathodischen Stromdichte an ursprünglichen und implantierten TiO_2-Passivschichten dargestellt.

Die Implantation von Pd erhöht die Stromdichte um mehr als eine Zehnerpotenz und die Durchtrittsfaktoren auf 0.38 (0.5%)

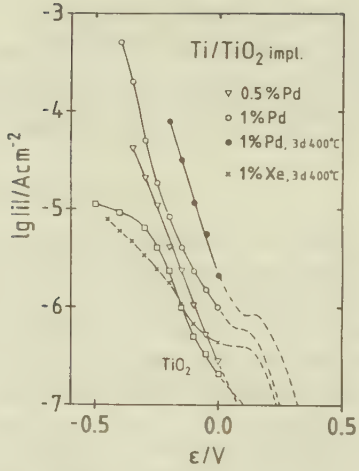


Abb.3.4.XX

Kathodische Ströme an (implantierten) Ti-Passivschichten in 0.5 m H_2SO_4.

und ca.0.5 (1%). Durch die Ionenimplantation werden zusätzlich Tunnelprozesse auf Energieniveaux zwischen Fermi-Energie und Leitungsbandkante möglich. Außerdem katalysieren Pd-Atome (oder -Ionen) an der Oberfläche die Adsorption des Wasserstoffs

$$\Delta G_{ad,Pd-H} \gg \Delta G_{ad,Ti-H} \quad .$$

Die getemperte Ti/TiO_2(1%Xe)-Elektrode zeigte anders als bei den Messungen mit dem Redoxsystem Fe^{2+}/Fe^{3+} die geringste Aktivität. Da diese Elektrode ein höheres Flachbandpotential aufweist, hat sich wahrscheinlich der Abstand der Fermi-Energie vom Leitungsband vergrößert (N wurde kleiner), sodaß die gleiche Anreicherungsrandschicht sich erst bei höheren Überspannungen ausbildet.

Mit Sicherheit muß davon ausgegangen werden, daß alle nicht getemperten TiO_2-Elektroden sich während der Messungen veränderten. Äußerlich zu erkennen war dies an der Farbe der Elektroden. Sie verschob sich von blau(-violett) nach gelb. Gleichzeitig stieg die Elektrodenkapazität an.

Die Vermutung, es handelte sich bei dieser Reaktion nur um eine Inkorporation von Protonen (bzw. Wasserstoff), scheint nicht zuzutreffen, da bis zu Potentialen von +1.9 V keine Umkehrung der Reaktion festgestellt werden konnte und auch nach 1 Jahr noch keine Veränderung der gelben Farbe eingetreten ist. Auch eine Reduktion zu Ti_2O_3 kommt nicht in Betracht, da sich das elektrochemische Verhalten im wesentlichen nicht änderte. Die plausibelste Erklärung für die Veränderungen der Elektroden ist eine r e d u k t i v e A u f l ö s u n g der Passivschicht entsprechend der Reaktionsgleichung (2).

Für die vollständige Abtragung von 40 nm Anatas ist eine Ladung von 18.5 mC/cm^2 nötig. Bei potentiostatisch gemessenen Stromdichten von 100 $\mu A/cm^2$ an Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektroden und Meßzeiten von insgesamt mehr als 10 Minuten floß eine Ladungsmenge von etwa 100 mC/cm^2 durch die Elektrode. Die für eine (etwa der Farbveränderung entsprechende) Halbierung benötigte Ladungsmenge von 10 mC/cm^2 stand also zur Verfügung.
Für die reine TiO_2-Passivschicht würde das allerdings bedeuten, daß die gemessene kathodische Stromdicht fast vollständig der reduktiven Auflösung von TiO_2 zuzuordnen ist.

Das während der Auflösung des Wirtsgitters freigelegte Palladium könnte sich an der Oberfläche anreichern. Andererseits spricht die Abnahme der Stromdichte der Fe^{2+}-Oxidation (vgl. Abb.3.4.XIX) eher dafür, daß die Pd-Ionen in Lösung gehen.

Am reinen HfO_2 kann ein kathodischer Strom erst bei sehr großen Überspannungen von mehr als 0.4V gemessen werden. In Abb.3.4.XXI ist eine starke Erhöhung der Stromdichte durch die Pd-Implantation zu erkennen. Die Stromdichte steigt stetig mit der Pd-Konzentration an, mit 5% Pd beträgt die Erhöhung mehr als 2 Zehnerpotenzen. Die Ursache dafür dürfte, wie beim TiO_2, in den zusätzlichen Termen, die in der Bandlücke erzeugt wurden, zu suchen sein.

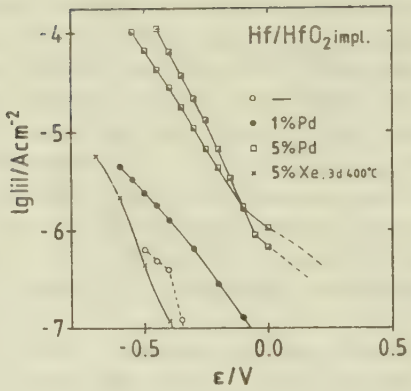


Abb.3.4.XXI

Kathodische Ströme an (implantierten) Hf-Passivschichten in 0.5 m H_2SO_4.

Die Sauerstoffentwicklung (Rkt.20)) setzt sich vereinfacht aus drei Schritten zusammen /68/ :

1. einem Adsorptionsschritt, in dem OH^--Ionen durch die Helmholtz-Schicht treten,
2. einer Elektronentransferreaktion und
3. einer chemischen Folgereaktion, bei der schließlich Sauerstoff gebildet wird.

Die katalytischen Eigenschaften der Oberfläche, die den ersten und zweiten Schritt beeinflussen, spielen dann eine Rolle, wenn der ET schnell erfolgt. Bei den Passivschichten dürfte letzterer wegen ihrer großen Bandlücken stark behindert sein.

Die (bedingt durch Unterstöchiometrie) immer vorhandenen Störterme unterhalb des Leitungsbandes /30/ bringen nur eine geringfügige Verbesserung durch die Ermöglichung eines Resonanztunnelprozesses, da die Energie der besetzten Terme im Elektrolyten weit darunter liegt.

Die Ionenimplantation sollte die Konzentration dieser als Resonanzzentren fungierenden Störstellen erhöhen und vielleicht auch ihre energetische Verteilung in der Bandlücke verbreitern.

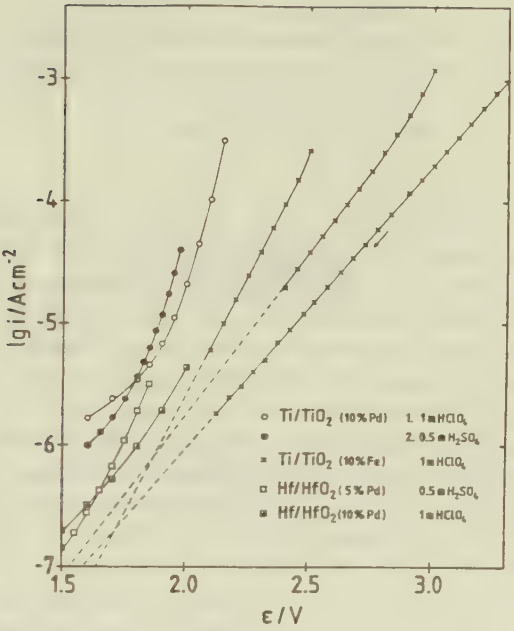


Abb.3.4.XXII

Anodische Ströme an verschiedenen hochimplantierten Passivschichten.

Abb.3.4.XXII zeigt, daß die Implantation von 5 und 10% Pd in HfO_2 und von 10% Pd oder Fe in TiO_2 eine drastische Erhöhung der Stromdichte bewirkt. Die Implantation von 10% Pd in TiO_2 ergibt einen Durchtrittsfaktor von 0.4 und eine Austauschstromdichte von 0.4 nA/cm^2. Diese Werte liegen sehr nahe an den Werten, die für reines Platin in 1m Schwefelsäure gemessen wurden /69/: α = 0.39, i = 3 nA/cm^2.

An den Hf/HfO_2(5%Pd)-Elektroden ergeben sich Strom-Spannungs-Kurven, die auf ähnliche Werte schließen lassen. Dieses metallähnliche Verhalten steht im Einklang mit der oben beschriebenen Palladium-Anreicherung durch anodische Polarisation.

4 Photoelektrochemische Untersuchungen

4.1 Theoretische Grundlagen

In einem n-Halbleiter mit großer Bandlücke sind nur sehr wenige Löcher im Valenzband vorhanden. Bei großen Bandverbiegungen kann sich das elektronische Gleichgewicht nicht für die Löcher einstellen, sodaß es nicht zur Ausbildung der Inversionsschicht (p-leitende Oberfläche; p>n) kommt /70/. Die Konzentration der Löcher bleibt immer so gering, daß das Valenzband nicht am Elektronentransfer teilnehmen kann.

Die Absorption von Photonen ermöglicht nun eine Beteiligung des Valenzbandes an anodischen Prozessen. Da durch den Photoprozeß zusätzlich sowohl Elektronen als auch Löcher entstehen, ist die Gleichgewichtsbedingung für deren Konzentrationen n bzw. p *

$$n \cdot p = n_i^2 = N_L \cdot N_V \exp(-E_g/kT) \qquad (4.1.1)$$

mit $n = N_L \exp\{-(E_L - E_F)/kT\}$ und
$p = N_V \exp\{-(E_F - E_V)/kT\}$

nicht mehr erfüllt. Der Formalismus bleibt jedoch erhalten, wenn man "Quasi-Fermi-Niveaus" E* einführt:

$$n + \Delta n = N_L \exp\{-(E_L - E^*_{F,n})/kT\} \qquad (4.1.2)$$
$$p + \Delta p = N_V \exp\{-(E^*_{F,p} - E_V)/kT\}, \quad \Delta n = \Delta p$$

Da vor der Belichtung bereits viel mehr Elektronen als Löcher vorhanden waren, wirken sich die zusätzlichen Ladungs-

---

* Gl.(4.1.1) gilt nur, wenn die Fermi-Energie mehr als 4kT (= ca. 0.1 eV) von den Bandkanten entfernt ist. Sonst gilt

$$n = N_L/(1 + \exp\{-(E_L - E_F)/kT\}) \quad \text{und}$$
$$p = N_V/(1 + \exp\{-(E_F - E_V)/kT\})$$

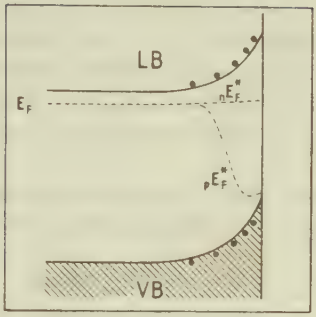


Abb.4.1.I

Quasi-Fermi-Niveaus in einem belichteten n-Halbleiter.

träger vor allem auf das Quasi-Fermi-Niveau der Löcher ($E^*_{F,p}$) aus.

In Abb.4.1.I ist der Verlauf der beiden Quasi-Fermi-Niveaus qualitativ dargestellt. Da die Lichtabsorption an der Oberfläche am stärksten ist, ist hier die Absenkung von $E^*_{F,p}$ auch am größten.

Der Halbleiter kann nur solche Photonen absorbieren, die in der Lage sind, ein Elektron aus einem besetzten in ein unbesetztes Energieniveau anzuregen. Die Photoelektrochemie erfaßt aber nur solche Elektronen, die nicht wieder mit einem Defektelektron (Loch) rekombinieren oder von tiefen Störtermen ("traps") eingefangen werden. Der gemessene Photostrom entspricht daher nur näherungsweise dem Absorptionskoeffizienten a. Letzterer steigt oberhalb einer ausgezeichneten Photonenergie an. Im Falle eines kristallinen Halbleiters ist die Steilheit dieses Anstiegs von der Art des Übergangs abhängig. Es gilt:

$$a = A\,(h\nu - E_g)^{n/2} / h\nu \qquad (4.1.3)$$

mit n = 1 für den direkten und n = 4 für den indirekten Prozeß /71/. Durch Auftragung von $(ah\nu)^2$ bzw. $\sqrt{ah\nu}$ ist die Ermittlung der Bandlücke möglich.

Für amorphe Halbleiter gelten wegen der verringerten Fernordnung die Auswahlregeln nicht mehr streng, die Form der Absorptionskante wird im wesentlichen durch die Verteilung der Valenz- und Leitungsbandterme bestimmt. So ergeben die ver-

schiedenen Ansätze von Tauc /72/ und Mott /73/ die gleiche Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Photonenergie :

$$(ah\nu) = A\ (h\nu - E_g)^2 \quad ; \text{ entsprechend } n=4 \ .$$

Diese Beziehung wurde experimentell für viele amorphe Halbleiter bestätigt, allerdings wurden auch andere Exponenten gefunden /73/ :

$n = 6$ für $Si_{0.05}Ge_{0.15}As_{0.25}Te_{0.55}$
$n = 2$ für amorphes Selen .

Die Bestimmung der Bandlücke mit Hilfe des Photostroms impliziert also eine Definition des Begriffs "Bandlücke", die die Leitfähigkeit in der Nähe der Bandkanten berücksichtigt; denn die angeregten Elektronen und Löcher tragen nur dann zum Photostrom bei, wenn sie die Phasengrenze Metall/Oxid bzw. Oxid/Elektrolyt erreichen. Die so bestimmbare "Leitfähigkeitsbandlücke" ist dann die Differenz zwischen den Energien, bei denen sich die Beweglichkeit der Ladungsträger sprunghaft verändert. Diese 'mobility edges' wurden von Hartke und Regensburger /74/ eingeführt, um die Diskrepanz zwischen der optischen und elektrischen Bandlücke, wie sie allgemein bei amorphen Halbleitern gefunden wird, zu erklären.

Schließlich zeigen die Absorptionskoeffizienten amorpher Halbleiter einen logarithmischen Ausläufer der Absorptionskante, den sogenannten Urbach 'tail' /75/. Der Beginn dieses Ausläufers wird oft mit der Bandkante identifiziert.

Die gebildeten Elektron-Loch-Paare tragen nur dann zum Photostrom bei, wenn die Ladungsträger voneinander getrennt werden können. Dies geschicht im wesentlichen durch die Migration im elektrischen Feld in der Elektrode, bei einem Halbleiter also in der Raumladungsrandschicht. Zusätzlich können auch Ladungsträger, die hinter der Raumladungsrandschicht gebildet worden sind, durch Diffusion an die Oberfläche gelangen, da die Abreaktion der Ladungsträger in der Raumladungsrandschicht einen Konzentrationsgradienten erzeugt.

Die Effektivität der Photonen bezüglich des Photostroms wird durch Rekombinationsprozesse vermindert, die vor allem in der feldfreien Region stattfinden. Aber auch in der Raumladungsrandschicht können Elektron und Loch rekombinieren, besonders, wenn Fehlstellen als Rekombinationszentren wirken.

Unter Vernachlässigung der Rekombination in der Raumladungsrandschicht hat Gärtner /76/ folgendes Modell aufgestellt (Abb.4.1.II) :

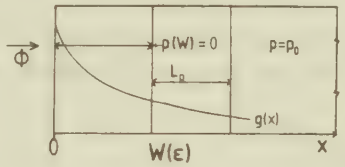


Abb.4.1.II Schema der Entstehung des anodischen Photostroms in einem n-Halbleiter mit Verarmungsrandschicht; nach Gärtner /76/.

Im Fall einer Anregung durch monochromatisches Licht gilt für die Paarbildungsgeschwindigkeit g(x) :

$$g(x) = \Phi\, a \exp(-ax) \qquad (4.1.4)$$

Φ : Photonenfluß
a : Absorptionskoeffizient
x : Entfernung von der Oberfläche .

Der gesamte Photostrom, der durch eine Verarmungsschicht fließt, setzt sich aus einem Migrations- und einem Diffusionsanteil zusammen. Durch Integration der Gl.(4.1.4) von der Oberfläche bis zum Ende der Raumladungsrandschicht (x = W) und Multiplikation mit der Elementarladung q ergibt sich der Migrationsanteil

$$I_{mig} = q \int g(x)dx = q\,\Phi\,(\exp(-aW) - 1) \quad . \qquad (4.1.5)$$

Für den Diffusionsanteil in einem n-Halbleiter gilt für den stationären Fall, daß die Konzentration der Löcher an jedem Ort zeitlich konstant bleibt. Das wiederum bedeutet, daß Paarbildungs-, Diffusions- und Rekombinationsgeschwindigkeit sich genau aufheben müssen:

$$D\,p'' - (p-p_0)/\tau + g(x) = 0$$

D : Diffusionskoeffizient der Löcher
τ : Lebensdauer der Löcher .

Mit den Randbedingungen $p = p_0$ für $x \to \infty$ und
$p = 0$ für $x = W$ ergibt sich
schließlich

$$I_{diff} = \frac{-q\,\Phi\,(aL_p)\,\exp(-aW)}{1 + aL_p} - qp_0 D/L_p \qquad (4.1.6)$$

L_p : Diffusionlänge der Löcher .

Der letzte Term ist vernachlässigbar klein, da die Gleichgewichtskonzentration der Löcher in einem n-Halbleiter sehr klein ist. Der gesamte Photostrom beträgt dann

$$I_{ph} = -q\,\Phi\,(1 - \frac{\exp(-aW)}{1 + aL_p}) = -q\,\Phi\,\frac{1 + aL_p - \exp(-aW)}{1 + aL_p} \quad . \qquad (4.1.7)$$

Diese Gleichung beschreibt sowohl die Wellenlängen- als auch die Potentialabhängigkeit des Photostroms bzw. der Quantenausbeute, da der Absorptionskoeffizient eine Funktion der Wellenlänge und die Dicke der Raumladungsrandschicht W eine Funktion des Elektrodenpotentials im Halbleiter ist. Für letztere gilt:

$$W = W_0 \sqrt{\Delta\Phi_{ox}} \quad . \qquad (4.1.8)$$

W_0 : Dicke der RRS bei einem Potentialabfall innerhalb derselben von 1.00 V .

Der Potentialabfall im Oxid entspricht nur dann der Differenz zwischen aktuellem Elektrodenpotential und Flachbandpotential, wenn der Potentialabfall in der Helmholtz-Schicht vernachlässigbar klein ist, d.h. die Konzentration der Donatoren kleiner als etwa $10^{19}/cm^3$ ist. Im Fall der hier untersuchten Elektroden mit ihren hohen Donatorkonzentrationen muß davon ausgegangen werden, daß der Potentialabfall im Oxid nur einen Bruchteil des gesamten Potentialabfalls ausmacht. Im Sinne des Bandmodells bedeutet dies, daß die Energien der Bandkanten an der Oberfläche E_v^o und E_L^o in ihrer Lage zum Redox-Niveau im Elektrolyt nicht mehr fixiert sind.

Mit den Vereinfachungen $aL_p \ll 1$ und $aW \ll 1$ ergibt sich zunächst Gl.(4.1.9a) und mit $aL_p < aW$ schließlich Gl.(4.1.9b) /76/.

$$I_{ph} = -q\Phi\,(1-1+aW+aL_p) = -q\Phi\,(a\cdot W_0\sqrt{\Delta\phi_{ox}} + aL_p) \qquad (4.1.9a)$$

$$I_{ph} = -q\Phi\,a\,W_0\sqrt{\Delta\phi_{ox}} \qquad (4.1.9b)$$

und damit ein einfacher Zusammenhang zwischen Photostrom und Elektrodenpotential. Mit den gleichen Näherungen folgt mit Gl.(4.1.3) für die Abhängigkeit des Photostroms von der Energie des einfallenden Lichts bei konstantem Potential :

$$h\nu\, I_{ph} = -q\Phi\,(W + L_p)\,A\,(h\nu - E_g)^{n/2} \qquad (4.1.10)$$

oder nach Einführung der Quantenausbeute $\eta = I_{ph}/-q\Phi$

$$(\eta h\nu)^{2/n} = A\,(W + L_p)(h\nu - E_g) \quad . \qquad (4.1.11)$$

Die Extrapolation auf $\eta = 0$ ergibt $h\nu = E_g$, den entsprechenden Wert der Bandlücke. Da bei dieser Ableitung die Rekombination nicht berücksichtigt worden ist, gilt Gl.(4.1.11) nur dann exakt, wenn die Rekombinationsprozesse unabhängig von der Photonenenergie oder vernachlässigbar sind. Gl.(4.1.9) stellt eine sehr gute Näherung für $aL_p < 0.01$ und $aW < 0.1$ dar.

4.2 Experimentelles

4.2.1 Apparatur

Die photoelektrochemische Zelle bestand aus einem thermostatisierbaren doppelwandigen Glasgefäß, daß an der Stirnseite von einem Quarzfenster abgeschlossen wurde. Außer dem zentralen Schliff (NS 29) zur Aufnahme der Meßelektrode war die Zelle noch mit 4 weiteren Schliffen (NS 14.5) ausgestattet, die die Einleitung von Schutzgas und Elektrolyt ermöglichten, sowie zur Aufnahme der Gegenelektrode und des Elektrolythebers (Verbindung zur Bezugselektrode) dienten. Die Gegenelektrode war ein Goldblech. Der Elektrolyt war 1m $HClO_4$ und wurde mit Stickstoff durchspült. Die Temperatur betrug bei allen Messungen 25.0 °C.

Das Licht einer 900W Xe-Hochdrucklampe wurde mit Hilfe eines Gittermonochromators Schoeffel GM 252 zerlegt und gechoppt auf die Zelle fokussiert. Die Spaltbreite betrug 6 mm, um eine möglichst hohe Leistung zur Verfügung zu haben. Daraus ergab sich eine schlechte spektrale Auflösung, mit einer Dispersion von 3.3 nm/mm betrug die halbe Bandbreite 20 nm.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute des Photostroms mußte der Photonenfluß bestimmt werden. Dazu wurde die Leistung des auf die Zelle auftreffenden Lichts mit Hilfe einer Thermosäule Kipp & Zonen CA2 bestimmt, die den Platz der Zelle einnahm.

Die Leistung des eingestrahlten Lichts betrug bei $\lambda = 200$ nm einige µW und stieg bis auf einige mW im sichtbaren Bereich. Im Anhang ist eine Referenzkurve tabelliert (Tab.A2).

Die Leistung der Lampe nahm im gesamten Spektralbereich mit der Zeit ab, sodaß die absoluten Werte der Quantenausbeute mit recht großen Fehlern behaftet sind. Im Bereich der Bandkanten änderte sich die spektrale Verteilung jedoch nur unwesentlich, weshalb die Auftragungen zur Bestimmung der Bandlücken u.ä.

durchaus verläßlich sind.

Die Vorschubgeschwindigkeit $d\lambda/dt$ betrug im allgemeinen 25 nm/min.

4.2.2 Meßmethode

Es wurden zwei Methoden angewandt, die direkte Messung des Stroms mit dem Differenzverstärker und die Lock-in-Technik. Bei beiden wird das einfallende Licht zerhackt ("gechoppt").

Bei der direkten Methode wurde die Länge der Hell- bzw. Dunkelphase so gewählt, daß sich ein zeitlich etwa konstanter Stromwert einstellen konnte.

Der Lock-in-Verstärker filtert aus dem Strom den im Takt des Lichts auftretenden Extrastrom als Photostrom heraus und ermöglicht dadurch die Messung sehr kleiner Ströme. Da diese Technik eine Mittelung über mehrere Einzelsignale ausführt, ist eine Chopper-Frequenz unter 8 Hz nicht praktikabel.

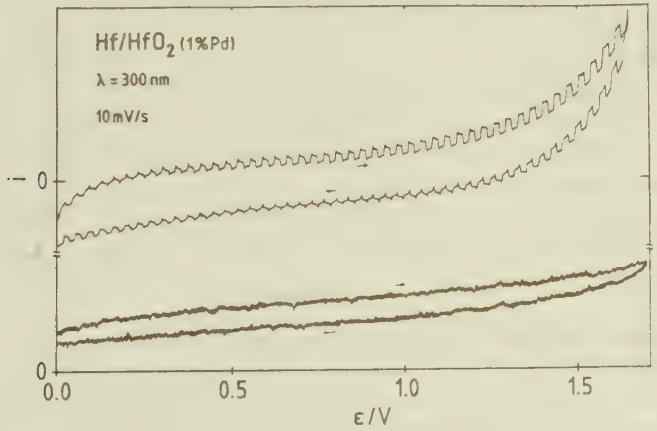


Abb.4.2.I Vergleich des direkt gemessenen Photostroms mit dem vom Lock-in-Verstärker gemessenen.

Während also die direkte Messung Informationen über den zeitlichen Verlauf des Photostroms liefert, kann die Lock-in-Technik langsame Prozesse nicht erfassen. Dies ist am Beispiel einer Hf/HfO_2(1%Pd)-Elektrode in Abb.4.2.I dargestellt. In der direkten Messung ist zu erkennen, daß der stationäre Photostrom im Rücklauf bei 0.7 V sein Vorzeichen wechselt. Da die Transienten während dieses Prozesses bestehen bleiben, ergibt die Lock-in-Messung einen fast konstanten Photostrom.

Für die Auswertung der Photoströme wurden bis auf die Ausnahme der ursprünglichen Hf-Passivschicht die direkt gemessenen zeitlich etwa konstanten Werte verwandt.

4.2.3 Zeitabhängigkeit des Photostroms

Bei der Messung des Photostroms mit langsam (ca. 0.3 Hz) gechopptem Licht zeigt sich, daß der stationäre* Wert des Stroms nur selten sofort erreicht wird. Es treten Stromspitzen auf, sodaß der Photostrom nur allmählich seinen Endwert erreicht. Hierbei handelt es sich offensichtlich um die Überlagerung mindestens zweier Prozesse, die verschiedene Geschwindigkeitskonstanten besitzen. Je nachdem, ob diese Stromspitze in die gleiche Richtung wie der stationäre Strom geht, werden im folgenden diese zeitabhängigen Ströme als "+Transienten" bzw. "-Transienten" bezeichnet.

Transienten treten nur in einem bestimmten Potentialbereich auf, und zwar unabhängig davon, ob die Elektrode zuvor schon beleuchtet war. Dieser Potentialbereich reicht etwa vom Beginn des Photostroms bis zu seinem überproportionalen Anstieg (vgl.

---

* In diesem Zusammenhang ist der Wert gemeint, der sich am Ende einer Hell- bzw. Dunkelphase einstellt (s.o.).

Kap.4.4). Im Rücklauf fällt die Vorzeichenumkehr des stationären Photostroms, die bei allen Ti-Passivschichten und den implantierten Hf-Passivschichten auftritt, genau in diesen Potentialbereich.

Der normale Alterungsprozeß verringert die Transienten, das Tempern bei 400 °C verändert sie kaum.

Bei niedrigen Elektrodenpotentialen treten anodische und kathodische +Transienten auf. Bei höheren Potentialen treten oft im Hellstrom +Transienten und im Dunkelstrom -Transienten auf, bei weiterer Potentialerhöhung schließlich nur noch -Transienten.

Mit zunehmender Wellenlänge (= abnehmender Photoenergie) vergrößert sich der Potentialbereich, in dem Transienten auftreten. Im Potentialbereich oberhalb von 2.0 V werden sie nur bei Wellenlängen $\lambda > 400$ nm gefunden.

Ein Modell für dieses Verhalten muß einmal den Einsatz der Transienten bei einem bestimmten Elektrodenpotential erklären, aber auch ihr Verschwinden und das allmähliche Auftreten der Anti-Transienten.

Als anodische Photoreaktion wird die Sauerstoffentwicklung angenommen, die Korrosion des Oxids sei vernachlässigbar. Das durch ein absorbiertes Photon erzeugte Loch im Valenzband werde von Elektronen aus Oberflächenzuständen in der Bandlücke aufgefüllt (vgl.Abb.4.4. XIII). Das angeregte Elektron befindet sich je nach der Energie des eingestrahlten Photons im Leitungsband (mit relativ hoher Beweglichkeit) oder auf einem lokalisierten Energieterm in der Bandlücke (Abb.4.2.II).

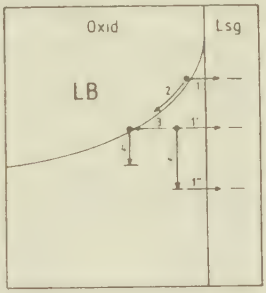


Abb.4.2.II

Modell der Transientenentstehung

Im ersten Fall wird das Elektron in das Innere des Halbleiters fließen,

wenn das Elektrodenpotential über dem Flachbandpotential liegt. Als Gegenreaktion ist ein kathodischer Prozeß ("1") möglich.

Im zweiten Fall stehen dem Elektron drei Reaktionswege offen:

1) Übertritt in das Leitungsband ("3"),

2) Rekombination mit einem leeren Term in der Bandlücke ("4'"), mit oder ohne Emission eines Photons,

3) Reduktion des Elektrolyten ("1'").

Alle diese Prozesse hängen letztlich vom Elektrodenpotential ab; denn durch das starke elektrische Feld in der Oberfläche wird die Barriere sowohl für den thermischen als auch den Tunnelprozeß in anodischer Richtung abgesenkt und in kathodischer Richtung angehoben ("Poole-Frenkel-Effekt", vgl. Abb.4.4.VIII).

Zur Erklärung des Auftretens von Transienten nach dem Unterbrechen der Belichtung kann eine Kombination der Prozesse 1', 3, 4' und 1" angenommen werden. Wenn der Übergang in das Leitungsband der langsamste Schritt ist ($i_3 < i_{1'}$), befinden sich nach der Unterbrechung noch reaktive Elektronen auf Termen in der Bandlücke, die langsam abreagieren. Es tritt ein kathodischer +Transient auf. Bei hohen Potentialen kehrt sich das Verhältnis $i_3 : i_{1'}$ um, die Elektronen gelangen mit der entsprechenden Verzögerung in das Leitungsband, es treten -Transienten auf. Da der Prozeß 4' weiterhin einen kahtodischen Strom (1") erzeugt, erklärt sich auch die Unsymmetrie der Transienten.

Abb.4.2.III zeigt, wie sich der Gesamtstrom aus den einzelnen Teilströmen zusammensetzen könnte.

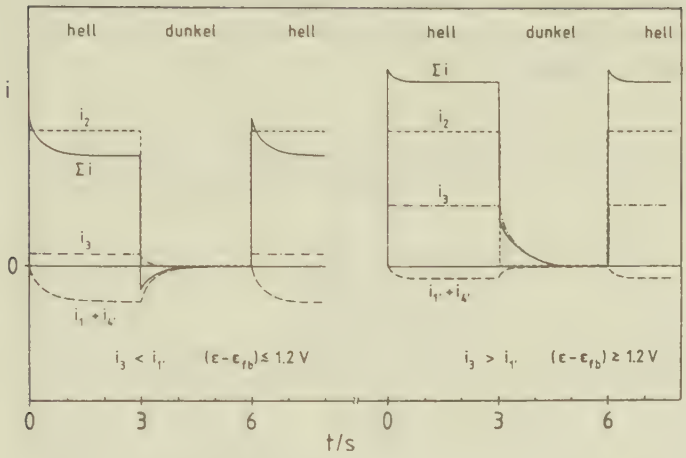


Abb.4.2.III Zeitabhängigkeit des Stroms bei langsam (0.3 Hz) gechopptem Licht. Die Indices der Stromdichten entsprechen den in Abb.4.2.II dargestellten Prozessen.

4.3 Abhängigkeit der Quantenausbeute des Photostroms von der Photonenergie

Für jede Wellenlänge läßt sich aus dem Photostrom und der Leistung des Lichts die Quantenausbeute berechnen. Es gilt :

$$\eta = G \cdot I \; / \; \lambda \cdot P \qquad (4.3.I)$$

mit
- I : Photostrom / A
- λ : Wellenlänge / nm
- P : Lichtleistung / W
- G : 1240 eV nm .

Da der Photostrom das Produkt aus Quantenausbeute (im engeren Sinn) und Lebensdauer und Beweglichkeit der Ladungsträger mißt, handelt es sich bei der hier bestimmten Größe um die "Quantenausbeute des Photostroms" ohne Berücksichtigung der Verluste, die durch Rekombination auftreten. Sie wird im folgenden einfach als "Quantenausbeute" bezeichnet werden. Weiterhin konnte auch der von der Oberfläche reflektierte Anteil des Lichts nicht berücksichtigt werden.

4.3.1 Vergleich der Quantenausbeute-Spektren

Abb.4.3.I zeigt den Einfluß des implantierten Elements auf die Quantenausbeute der Ti-Passivschichten. Die Implantation von Palladium und Eisen verändert das Spektrum des Ausgangsmaterials kaum, während die Implantation von Xenon eine Verschiebung des Spektrums um ca. 0.5 eV zu kleineren Energien bewirkt. Da die Potentialabhängigkeit sich stark verändert (s.u.), ist der quantitative Vergleich von ursprünglicher und implantierter Elektrode vom Elektrodenpotential abhängig.

Oberhalb eines bestimmten Elektrodenpotentials ist die Quantenausbeute der implantierten Elektrode im gesamten Energiebe-

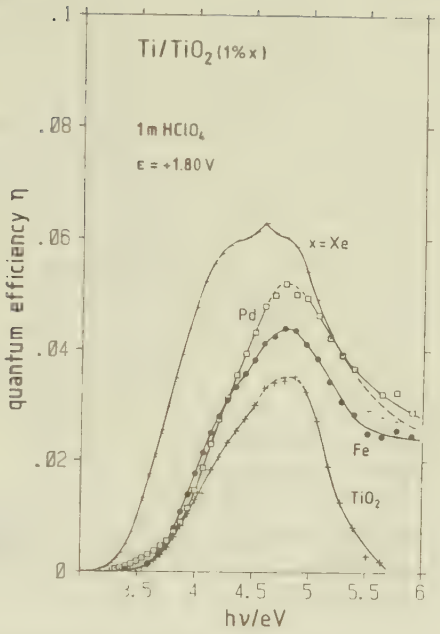


Abb.4.3.I

Spektrale Verteilung der Quantenausbeute des Photostroms in Abhängigkeit vom implantierten Element im Vergleich zur ursprünglichen Passivschicht.

reich größer.

Die Variation des Pd-Gehalts ergibt folglich keine deutliche Änderung des Spektrums (Abb.4.3.II). Die scheinbare Abnahme der Quantenausbeute mit steigendem Pd-Gehalt spiegelt lediglich die veränderte Potentialabhängigkeit wider (vgl.Abb.4.4.II).

Im Gegensatz dazu sind die Veränderungen im Spektrum der Hf-Passivschichten sehr ausgeprägt: An einer 20V-Passivschicht trat bei einem Potential von +1.2 V außer einem anodischen Photostrom in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 230 nm auch ein kathodischer oberhalb von 230 nm auf. Im Gegensatz dazu zeigen die implantierten Passivschichten nur noch anodische Photoströme.

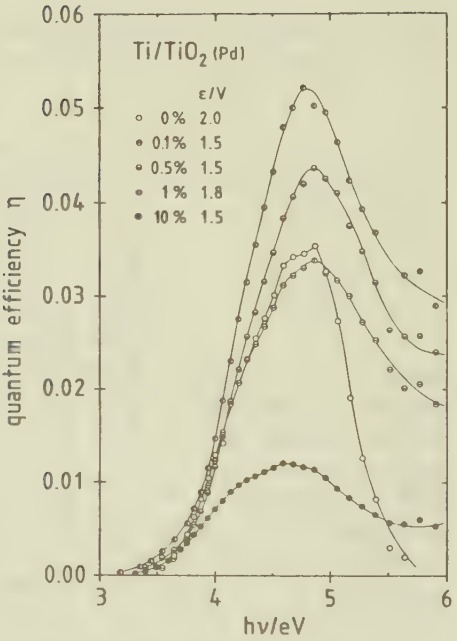


Abb.4.3.II

Spektrum der Quantenausbeute des Photostroms in Abhängigkeit von der Konzentration des implantierten Palladiums.

In Abb.4.3.IIIa sind die Quantenausbeuten der anodischen Photoströme als Funktion der Photonenergie für verschiedene Pd-Konzentrationen aufgetragen. Die Implantation bewirkt einen zusätzlichen Photostrom bei niedrigeren Photonenergien, der etwa linear mit der Pd-Konzentration wächst und dadurch die Absorptionskante mit steigender Pd-Konzentration allmählich verdeckt.

Diese gefundene Proportionalität legt einen additiven Einfluß des implantierten Palladiums nahe. Abb.4.3.IIIb zeigt zum Vergleich das Spektrum des anodischen Photostroms einer Palladium-Elektrode. Die Quantenausbeute nimmt unterhalb von 5.8 eV zunächst stark, dann immer schwächer ab. Dieser extrem lange Ausläufer tritt bei keiner der Pd-implantierten Elektroden auf. Der zusätzliche Photostrom der implantierten Hf-Passivschicht stammt also auf keinen Fall von einer durch die HfO_2-Matrix 'verdünnten' Pd-Elektrode.

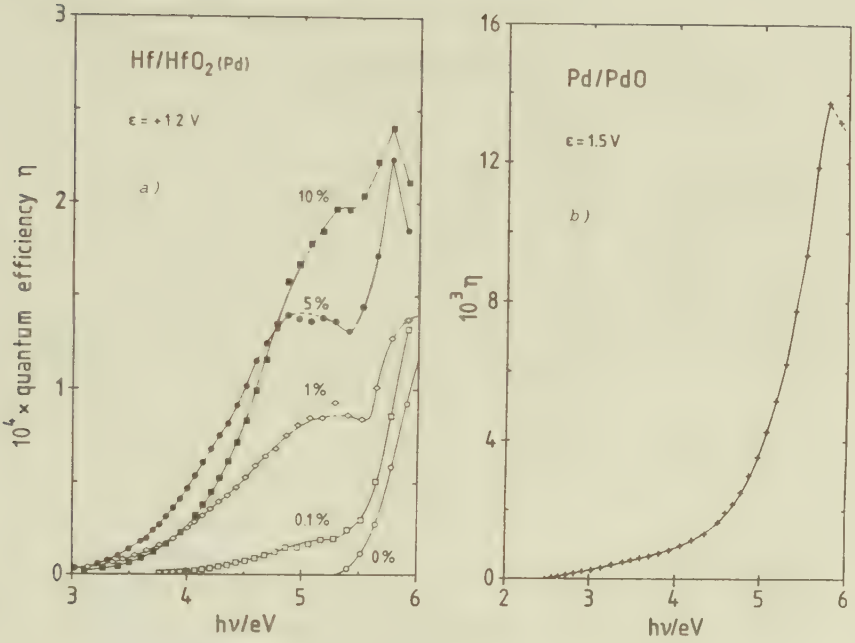


Abb.4.3.III a) Spektrum der Quantenausbeute für verschiedene Pd-Konzentrationen im Vergleich zur ursprünglichen Passivschicht.

b) Spektrum der Quantenausbeute einer Pd-Elektrode, die auf +1.95 V vorpolarisiert war.

Diese Interpretation wird von der Xe-implantierten Hf-Passivschicht bestätigt, Abb.4.3.IV zeigt, daß die Implantation von 5% Xe die Quantenausbeute wesentlich stärker (bis um den Faktor 8) erhöhte als die Implantation der gleichen Menge Pd. Die spektrale Verteilungen unterscheiden sich nur geringfügig.

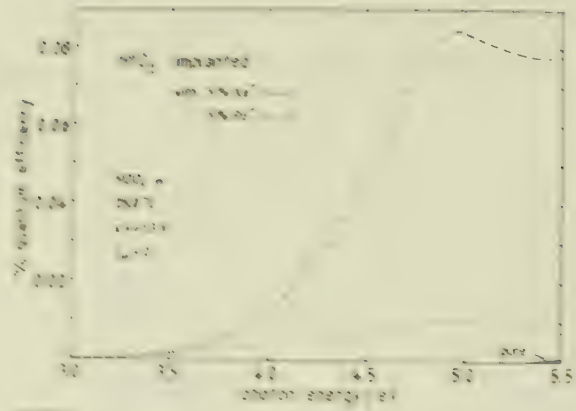


Abb.4.3.IV

Spektrum der Quantenausbeute der mit 5% Xenon implantierten Ti-Passivschicht.

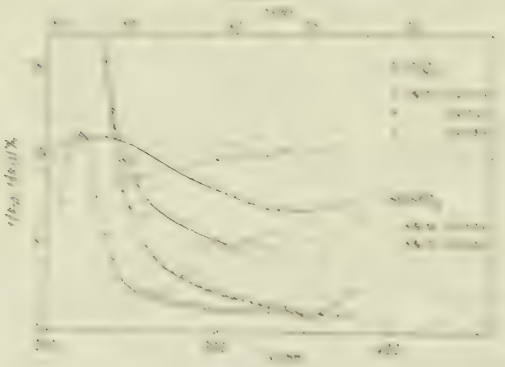


Abb.4.3.V

Verhältnis der Quantenausbeuten bei zwei verschiedenen Elektrodenpotentialen als Funktion der Wellenlänge des einfallenden Lichts.

Der Einfluß des Elektrodenpotentials auf das Spektrum läßt sich deutlich am Verhältnis der Quantenausbeuten derselben [illegible] messen. In Abb.4.3.V ist ein steiler Anstieg dieses [illegible] verschiedene Ti-Passivschichten zu erkennen. Dies deutet darauf [illegible] daß in diesem Meßbereich das Elektrodenpotential [illegible] Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszonenschicht eine geringere Rolle spielen. Der nahezu horizontale Verlauf der Kurven im Bereich von 290 bis 380 nm bedeutet, daß die Bandkante weitgehend vom Potential unabhängig ist, da die zur Bestimmung der Bandkante benötigten Meßwerte in diesem Be-

reich liegen.

Für die beiden Hf-Passivschichten gilt im Prinzip das Gleiche; die relativen Änderungen sind jedoch viel geringer.

Für die mit 5% Xe implantierte Hf-Passivschicht und die implantierten Ti-Passivschichten wurden jeweils die Quantenausbeuten zweier anodischer Photoströme verglichen, im Fall der mit 5% Pd implantierten Hf-Elektrode war der Photostrom bei +0.2 V kathodisch. Die auch hier gefundenen geringen Unterschiede in der spektralen Verteilung lassen den Schluß zu, daß es sich um die gleichen Photoprozesse handelte und das Elektrodenpotential unterhalb des Flachbandpotentials lag.

4.3.2 Bestimmung der Bandlücke

Die Form der Spektren in Abb.4.3.I bis III ließ zunächst vermuten, daß die Auftragung von $\sqrt{\eta h\nu}$ über der Photonenergie (entsprechend dem indirekten Übergang im kristallinen Halbleiter oder dem Übergang im amorphen Halbleiter) eine lineare Beziehung im Bereich der Absorptionskante ergeben wird. Diese Vermutung bestätigte sich bei fast allen implantierten Ti-Passivschichten. Abb. 4.3.VI zeigt an drei Beispielen die Extrapolation des linearen Bereichs auf die Abszisse.

Andererseits läßt sich auch in einer Auftragung von $(\eta h\nu)^2$ über der Energie ein linearer Bereich erkennen, der die Bestimmung einer direkten Bandlücke zuläßt. Bei diesem linearen Bereich handelt es sich jedoch wahrscheinlich um ein Artefakt, der immer dann auftreten kann, wenn die Quantenausbeute einem Maximum zustrebt.

In Tab.4.3.1 sind die Werte der entsprechend der Abb.4.3.VI durchgeführten Extrapolationen für die Bandlücken der Ti-Passivschichten zusammengestellt. Da, wie oben beschrieben, die Implantation von Palladium oder Eisen das Spektrum der Quantenausbeute nur unwesentlich veränderte, resultieren auch für fast alle ursprünglichen und Pd- oder Fe-implantierten Elektroden

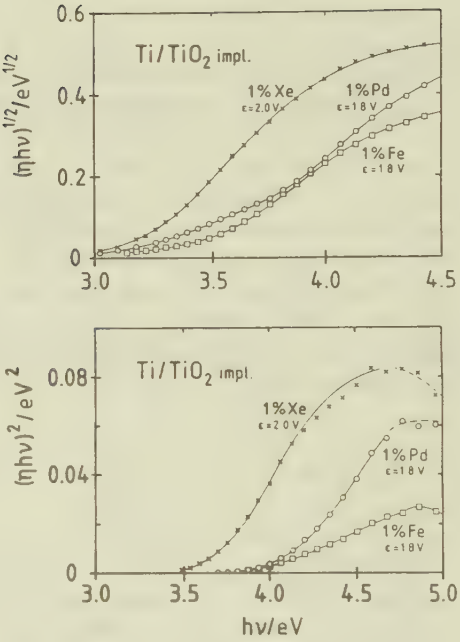


Abb.4.3.VI

Bestimmung der Bandlücke der Ti-Passivschichten.

Auftragungen entsprechend Gl.(4.1.11) mit
a) n=4 ,indirekter
b) n=1 ,direkter Übergang.

Werte zwischen 3.4 und 3.5 eV. Sie sind deutlich größer als der Wert, der für das kristalline Material angegeben wird (E_g = 3.0 eV /77/) und etwas größer als der Wert, der für dünne Passivschichten bestimmt wurde (3.4 eV /78/).

Abweichende Werte ergaben die Implantationen von 1% Xe und 10% Fe.

Eine Veränderung der Bandlücke der Hf-Passivschichten durch die Ionenimplantation ist nicht auszuschließen. Es erscheint jedoch plausibel, anzunehmen, daß die Veränderungen im Spektrum auf zusätzliche Photoströme zurückzuführen sind (vgl.Abb.4.3.III). Die indirekte Bandlücke der ursprünglichen Passivschicht wurde zu 5.35 eV bestimmt. Dieser Wert liegt zwischen den Werten von 5.1 und 5.55 eV, die für dünnere Passivschichten (Bildungspotential +6.8 V) aus Photostrommessungen in 1m NaOH /79/ bzw. massives HfO_2 aus dem Reflexionsspektrum /80/ bestimmt wurden.

Da die Auftragung von $\sqrt{\eta h\nu}$ über der Energie zum Teil auch für die implantierten Hf-Passivschichten Geraden ergaben, wurden auch für diese Elektroden die Bandlücken bestimmt. Die Werte sind ebenfalls in der Tab.4.3.1 enthalten.

4.3.2.1 Potentialabhängigkeit der Bandlücke

Die Art und Weise, wie sich die Bandlücke mit dem Elektrodenpotential ändert, gibt Aufschluß über die Lage des Fermi-Niveaus und damit über chemische Veränderungen der Passivschicht. Abb.4.3.VII zeigt am Beispiel einer mit 1% Fe implantierten Ti-Passivschicht, daß sich die indirekte Bandlücke nur sehr wenig mit dem Potential ändert. Eine Potentialerhöhung um 1V bewirkt eine Verringerung der extrapolierten Bandlücke um etwa 0.05 eV. Diese geringe Abhängigkeit schließt die Möglichkeit, daß es sich bei den implantierten Passivschichten um entartete Halbleiter (mit der Fermi-Energie im Leitungsband) handelt, aus.

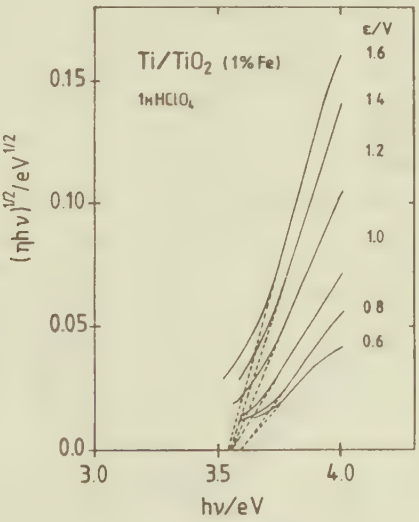


Abb.4.3.VII

Auftragung entsprechend Gl.(4.1.11) mit n=4 für verschiedene Elektrodenpotentiale am Beispiel einer mit 1% Eisen implantierten Passivschicht.

Tabelle 4.3.1

Bandlücken der (implantierten) Passivschichten aus der Extrapolation der $\sqrt{\eta h\nu}$ = f(hν)-Auftragung

	%	Impl.	E_g/eV		%	Impl.	E_g/eV
TiO_2				TiO_2			
0001/1	-	-	3.47	0005/3	1	Fe	3.49
0016/2	-	-	3.42	/7	gealtert		3.57
0001/10	1	Xe	3.18	0009/3	1	Fe	3.44
/17	getempert		3.21	/9	getempert		3.28
9	0.1	Pd	3.47	0014/5	10	Fe	3.1
8	0.5	Pd	3.5	HfO_2			
				o.Bez.	-	-	5.35
7	1	Pd	3.45	0006	5	Xe	3.60(1.3V)
0002/2	1	Pd	3.5				3.73(0.0V)
/20	reduziert		3.19	9	0.1	Pd	?
0013/2	1	Pd	3.51				
/9			3.4	5	1	Pd	?
/17	getempert		3.30				
				0003	5	Pd	(2.93)
0016/5	1	Pd	3.54				
/12	gealtert		3.6	0004	5	Pd	(2.87)
6	10	Pd	3.4	0005	5	Pd	(2.75)

4.3.3 Urbach-Ausläufer

Im Fall der implantierten Hf-Passivschichten resultierten Photoströme bei Energien, die weit unterhalb der eigentlichen Bandlücke liegen. Da die Quantenausbeute der Xe-implantierten Elektrode am größten war, liegt die Vermutung nahe, die Implantation könnte eine Änderung der Struktur, möglicherweise eine Amorphisierung bewirkt haben. Der für viele amorphe Halbleiter gefundene Urbach-Ausläufer ergibt in der logarithmischen Auftragung der Quantenausbeute über der Energie eine Gerade, aus deren Steigung die sogenannte "Unordnungsenergie" $1/\gamma$ bestimmt werden kann, die für stark gestörte Halbleiter bis zu 200 meV betragen kann /81/:

$$a(h\nu) = B \exp\{\gamma h\nu\}$$

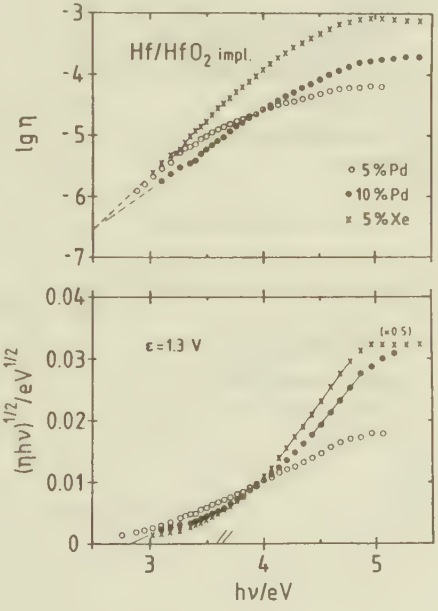
$$\lg \eta = B' + \gamma h\nu/\ln 10 \quad . \qquad (4.3.1)$$

Die entsprechende Auftragung ist in Abb.4.3.VIII für verschiedene Implantationsbedingungen dargestellt. Bei der geringsten Pd-Konzentration

****

Abb.4.3.VIII (oben) Urbach-Ausläufer der Absorptionskante implantierter Hf-Passivschichten.

Abb.4.3.IX (unten) Auftragung entsprechend Gl.(4.1.11) mit n=4 für die Elektroden aus Abb.4.3.VIII.



beginnt der lineare Bereich bei 4.4 eV, bei höheren Konzentrationen bei 4 bis 3.6 eV.

Die Unordnungsenergien betragen zwischen 0.24 und 0.39 eV. Für die mit 5% Pd implantierten Elektroden ergeben sich keine Geraden. Der Vergleich mit der Bandlücke des ursprünglichen Materials oder auch der $\sqrt{\eta h\nu}$ -Auftragung in Abb.4.3.IX zeigt, daß entweder eine Lücke zwischen Bandlücke und linearem Bereich besteht oder sich eine Überschneidung ergibt.

Für die ursprüngliche und die implantierten Ti-Passivschichten ergaben sich gleichfalls Geraden in der logarithmischen Auftragung der Quantenausbeute (Abb.4.3.X). Die daraus bestimmten Unordnungsenergien liegen im Bereich von 0.11 (0%) bis 0.22 eV (10% Fe). Allerdings ist auch hier die Korrelation mit der Auftragung zur Bestimmung der Bandlücke (Abb.4.3.XI) nicht in jedem Fall befriedigend.

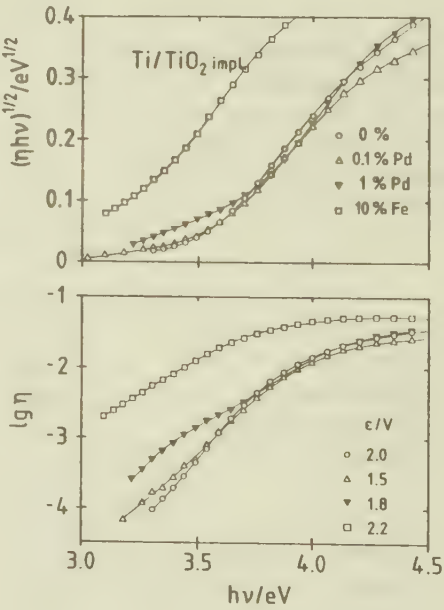


Abb.4.3.X (oben)

Urbach-Ausläufer der Absorptionskante implantierter Ti-Passivschichten.

Abb.4.3.XI (unten)

Auftragung entsprechend Gl.(4.1.11) mit n=4 für die Elektroden aus Abb.4.3.X.

Die Quantenausbeute-Spektren aller implantierten Passivschichten zeigten einen exponentiellen Ausläufer bei niedrigen Energien. Das spricht für das Vorliegen amorpher Halbleiter. Wegen der nicht befriedigenden Korrelation von indirekter Bandlücke und Urbach-Ausläufer soll im folgenden noch eine andere Möglichkeit der Interpretation diskutiert werden.

4.3.4 2-Stufen-Modell der Lichtabsorption nach Butler /82/

Für Photoströme an TiO_2-Einkristallen, die durch Licht mit Energien kleiner als der Bandlücke angeregt werden können, haben Butler et al. folgendes Modell aufgestellt (Abb.4.3.XII):

Ein Elektron wird von einem Photon aus dem Valenzband ("1") in einen Term in der Bandlücke ("2") angeregt. Von dort erfolgt eine zweite Anregung durch ein Photon derselben Energie in das Leitungsband ("3"). Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses ist

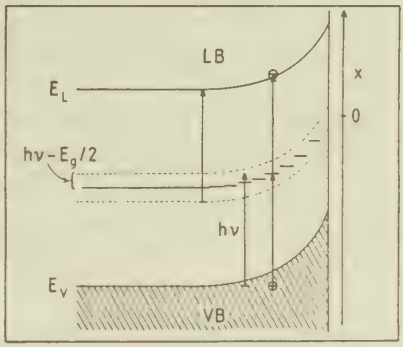


Abb.4.3.XII Energie-Schema der 2-Stufen-Absorption.

$$v_{eff} = v_{12} v_{23} / (v_{12} + v_{23}) \quad . \qquad (4.3.2)$$

Die Wellenlängenabhängigkeit ergibt sich - unter der Voraussetzung, daß die Impulserhaltung nicht erforderlich ist - aus den Zustandsdichten von Valenz- und Leitungsband :

$$v_{eff}(h\nu) = \int_{-(h\nu-H)}^{h\nu-H} f(x)\, v_{eff}(x,h\nu)\, dx \quad . \qquad (4.3.3)$$

x ist die Energie der Bandlückenterme, von der Mitte der Bandlücke aus gemessen, H ist die Hälfte der Bandlücke und f(x) beschreibt die Verteilung der Terme innerhalb der Bandlücke. Die Integrationsgrenzen stellen sicher, daß alle Bandlückenterme, die von den angeregten Elektronen erreicht werden bzw. von denen aus die Elektronen in das Leitungsband angeregt werden können, berücksichtigt werden. Mit der Annahme parabolischer Bänder und der Vereinfachung, daß das Matrixelement der Absorption von der Energie des eingestrahlten Lichts unabhängig sei, ergibt sich für die einzelnen Absorptionsschritte :

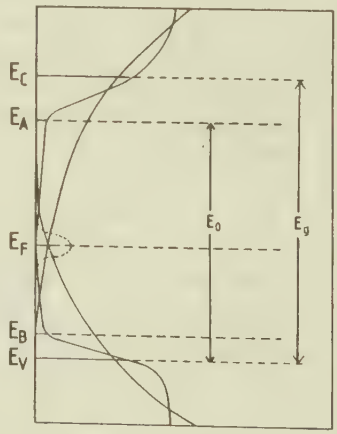
$$v_{12} = M_{12}\sqrt{(h\nu - H - x)}$$
$$v_{23} = M_{23}\sqrt{(h\nu - H - x)}$$

mit der Konstanten M, die das Matrixelement der Anregung enthält. Mit der zusätzlichen Vereinfachung $v_{12} \ll v_{23}$ folgt

$$V_{eff}(h\nu) = M_{12} \int_{-(h\nu-H)}^{h\nu-H} f(x)\sqrt{h\nu - H - x}\, dx \quad . \qquad (4.3.4)$$

Abb.4.3.XIII

Bänder-Modelle für amorphe Halbleiter nach
a) Mott und Davis und
b) Cohen, Fritzsche und Ovshinski,



E_V : Valenzbandkante des kristallinen Halbleiters,
E_C : Leitungsbandkante des kristallinen Halbleiters,
E_B : Valenzbandkante,
E_A : Leitungsbandkante,
E_F : Fermi-Energie,
E_o : optische Bandlücke,
E_g : Bandlücke der Leitfähigkeit ('mobility gap').

Nimmt man weiterhin an, daß sich die Elektronenterme nur innerhalb eines Energieintervalls ΔE unterhalb des Leitungsbandes, aber oberhalb der Mitte in der Bandlücke befinden, wird die untere Integrationsgrenze $(H-\Delta E)$. Ist $f(x) = 1$, ergibt sich schließlich :

$$v_{eff}(h\nu) = \frac{2}{3} M_{12} \{h\nu - (E_g - \Delta E)\}^{3/2}. \qquad (4.3.5)$$

Für amorphe Halbleiter werden jedoch andere Verteilungsfunktionen diskutiert. In Abb.4.3.XIII sind die Bandstrukturmodelle von Mott /73/ und Cohen, Fritzsche und Ovshinski ("CFO-Modell") /83/ gegenübergestellt. Aus dem ersten ergibt sich eine lineare, aus dem zweiten eine überproportionale Verteilungsfunktion*

$$f(x) = -\{(H - \Delta E - x)/\Delta E\}^n \qquad (4.3.6)$$

mit $n = 1$ bzw. $n > 1$ und es gilt für $n=1$:

$$v_{eff}(h\nu) = \frac{4}{15\Delta E} M_{12} \{h\nu - (E_g - \Delta E)\}^{5/2} \qquad (4.3.7)$$

bzw. für $n = 2$:

$$v_{eff}(h\nu) = \frac{184}{105\,\Delta E^2} M_{12} \{h\nu - (E_g - \Delta E)\}^{7/2} \quad . \qquad (4.3.8)$$

Eine Auftragung der entsprechenden Potenzen der Quantenausbeute über der Energie ergibt als Extrapolation des linearen Bereichs die um ΔE verminderte Bandlücke.

Die Gegenüberstellung der drei ausgewählten Auftragungen entsprechend der Gleichungen (4.3.5),(4.3.7) und (4.3.8) am Beispiel einiger Ti-Passivschichten in der Abb.4.3.XIV zeigt zunächst, daß sich Unterschiede ergeben. In der Auftragung $\eta^{2/3}$ treten nur vereinzelt lineare Bereiche bei niedrigen Energien auf, wobei sich in diesen Fällen für die anderen Auftragungen

---

* Die Funktion ist so normiert, daß gilt :

$$f(x=H-\Delta E) = 0 \quad \text{und} \quad f(x=H) = 1 \quad .$$

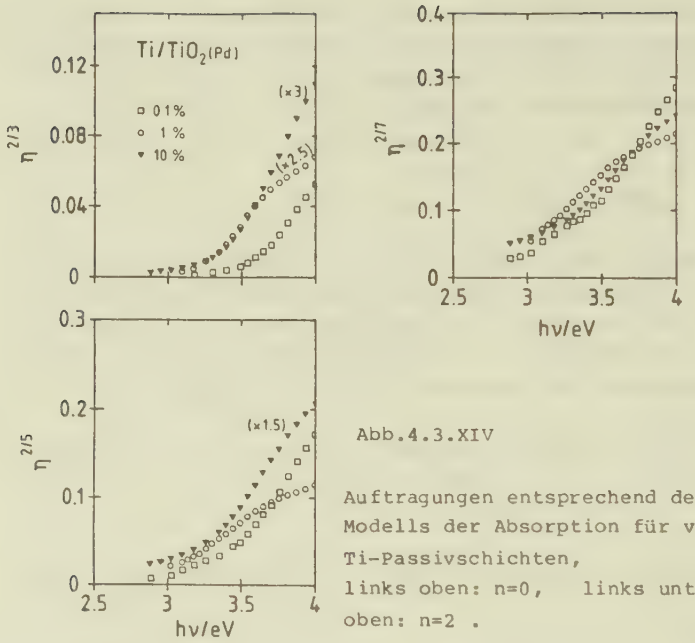
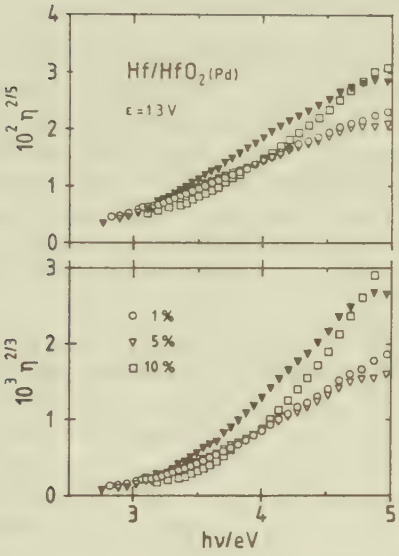


Abb.4.3.XIV

Auftragungen entsprechend des 2-Stufen-Modells der Absorption für verschiedene Ti-Passivschichten,
links oben: n=0, links unten: n=1,
oben: n=2 .

noch größere lineare Bereiche ergeben. Auf jeden Fall ergibt eine der beiden anderen ($\eta^{2/5}$ oder $\eta^{2/7}$) einen linearen Bereich unterhalb der vorher bestimmten indirekten Bandlücken (vgl. Tabelle 4.3.1).

Das läßt darauf schließen, daß das vorgeschlagene Modell auf diese Passivschichten anwendbar ist. Eine definitive Zuordnung einer der beiden Verteilungsfunktionen (mit n=1 oder n=2) ist wegen der geringen Anzahl der Meßpunkte nicht möglich. Daher ist auch nur eine Abschätzung der Größe ΔE möglich. Die Werte für $E_g - \Delta E$ liegen im Bereich von 2.85 bis 2.95 eV, also dicht unterhalb des Wertes für die indirekte Bandlücke des massiven TiO_2. ΔE ergibt sich dann zu etwa 0.6 eV.



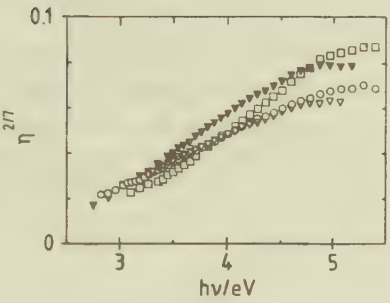


Abb.4.3.XV

Auftragungen entsprechend des 2-Stufen-Modells der Absorption für verschiedene Hf-Passivschichten,
oben links: n=0,
unten links: n=1, oben: n=2 .

Die Auftragungen der verschiedenen Potenzen der Quantenausbeute ergeben für die implantierten Hf-Passivschichten relativ große lineare Bereiche. In Abb.4.3.XV sind wiederum die verschiedenen Möglichkeiten gegenübergestellt. Für Pd-Konzentrationen von 0.1 und 5% ist die Korrelation mit $\eta^{2/5}$, für 10% Pd und 5% Xe mit $\eta^{2/7}$ und für 1% Pd mit $\eta^{2/5}$ und $\eta^{2/7}$ am besten. Allerdings klafft zwischen dem Beginn der Geraden und der Bandlücke der ursprünglichen Passivschicht eine Lücke von etwa 0.5 bis 0.7 eV.

Mit der Annahme, daß die Größe der indirekten Bandlücke weiterhin 5.35 eV beträgt, lassen sich die in Tabelle 4.3.2 zusammengestellten Werte für ΔE bestimmen. Die gefundenen Werte von mehr als 1.9 eV bedeuten, daß die zusätzlichen Terme in der Bandlücke sich weit in diese hinein (und sogar über die Mitte hinaus) erstrecken. Für die implantierten Hf-Passivschichten würde sich somit das CFO-Modell bestätigen.

Tabelle 4.3.2

Breite der Verteilung der Terme ΔE in der Bandlücke der implantierten Hf-Passivschichten.

%	Impl.	Exponent	$E_g - \Delta E$/eV	ΔE/eV
0.1	Pd	2/5	3.45	1.90
1	Pd	2/5	2.50	2.85
5	Pd	2/5	2.42	2.94
5	Pd	2/5	2.69	2.66
10	Pd	2/5	3.28	2.07
		2/7	2.66	2.69
5	Xe	2/5	3.29	2.06
		2/7	2.97	2.38

4.4 Potentialabhängigkeit der Quantenausbeute

Die Messung der Potentialabhängigkeit der Quantenausbeute ermöglicht im Prinzip die Bestimmung des Flachbandpotentials, da exakt bei diesem Potential der Photostrom sein Vorzeichen wechseln muß. Durch Rekombinationsprozesse in der RRS sind die Photoströme in der Nähe des Flachbandpotentials oft so klein, daß dieser Vorzeichenwechsel nicht zu erkennen ist. Veränderungen der Potentialabhängigkeit sind ein Indikator für Änderungen der Rekombinationsprozesse.

Abb.4.4.I zeigt die typische Potentialabhängigkeit von Dunkel- und Photostrom an ursprünglichen und implantierten Passivschichten auf Titan am Beispiel einer mit 1% Fe implantierten Elektrode, die mit Licht im Bereich der Interbandabsorption bestrahlt wurde. Ausgehend von 0 V ergibt sich bis zu Elektrodenpotentialen von mehr als 2 V eine geringe Dunkelstromdichte von weniger als 1 $\mu A/cm^2$.

Der anodische Photostrom setzt bei etwa 0 V ein und steigt zunächst nur allmählich an. Oberhalb von + 0.7 V wird dieser Anstieg steiler und oberhalb von 1.2 bis 1.4 V beginnt die Kurve wieder abzuflachen. Eine Sättigung des Photostroms konnte im

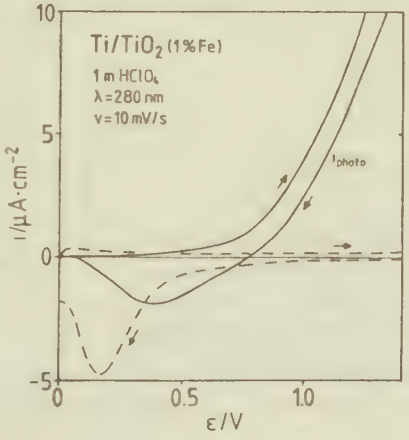


Abb.4.4.I

Potentialabhängigkeit von Dunkel- und Photostrom während eines potentiodynamischen Zyklus. Das Licht wurde langsam (ca. 0.3 Hz) gechoppt, und die quasi-stationären Werte der einzelnen Hell- bzw. Dunkelphasen wurden miteinander verbunden.

Potentialbereich bis 4 V bei keiner der untersuchten Elektroden gefunden werden.

Nach Erreichen des maximalen Elektrodenpotentials ergibt sich im Rücklauf ein komplizierteres Bild: Der stationäre anodische Photostrom ist im Vergleich zum Hinlauf geringer geworden und wechselt bei einem Elektrodenpotential ε_w sein Vorzeichen. Er geht nach Durchlaufen eines Maximums wieder auf Null zurück.

Der Dunkelstrom zeigt ebenfalls einen (zu einem niedrigeren Potential verschobenen) Reduktionspeak.

Eine sehr ähnliche Potentialabhängigkeit ergibt sich für den Photostrom an anodisch vorpolarisiertem Palladium, wenn dieser in Richtung auf niedrigere Potentiale gemessen wird. Die in Abb.4.4.II gezeigte Kurve setzt sich allerdings aus stationären Werten zusammen. Das Verhalten der Pd-implantierten Ti-Passivschichten ist also auch in diesem Punkt von dem der reinen Pd-Elektrode verschieden.

Die entsprechenden Kurven an implantierten Hf-Passivschichten zeigen keine Reduktionspeaks. Bei diesen Elektroden ist der Vorzeichenwechsel im Hin- und Rücklauf gut zu erkennen, der Photostrom wechselt im Rücklauf sein Vorzeichen bei höheren Potentialen.

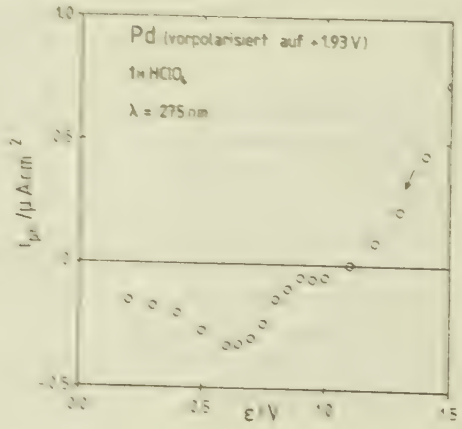


Abb.4.4.II

Potentialabhängigkeit des Photostroms einer auf +1.93 V vorpolarisierten Pd-Elektrode; stationäre Werte.

4.4.1 Anodischer Photostrom

In Abb.4.4.III sind die Quantenausbeuten der anodischen Photoströme - mit Anregungsenergien von mehr als 4 eV - an ursprünglichen und implantierten Ti-Passivschichten als Funktion des Potentials dargestellt. An den reinen Passivschichten steigt die Quantenausbeute nach dem Einsetzen des Photostroms sofort schnell an, der Anstieg verringert sich aber bereits bei einem relativ niedrigen Potential von + 0.6 V. Nach der Implantation von 0.1% Palladium ergibt sich noch eine ähnliche Charakteristik, bei höheren Konzentrationen jedoch verschiebt sich die Kurve zu höheren Potentialen und der exponentielle Charakter des Anstiegs wird ausgeprägter.

Dies gilt gleichermaßen für die Pd- und Fe-implantierten Passivschichten, mit beiden ergeben sich bei gleichen Konzentrationen ähnliche Kurven.

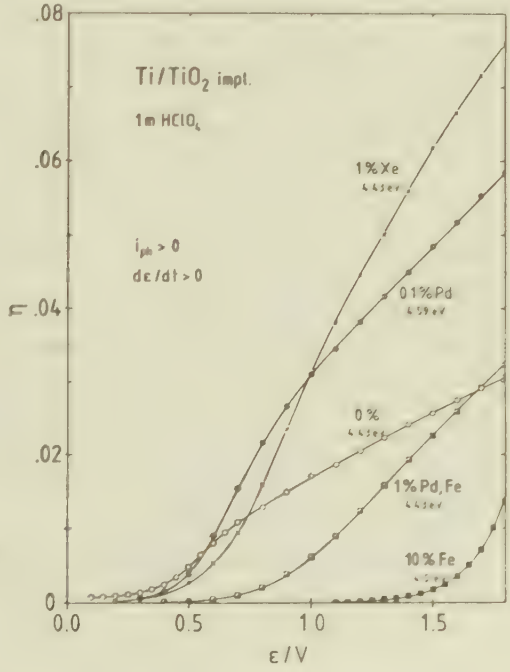


Abb.4.4.III

Potentialabhängigkeit der Quantenausbeute des anodischen Photostroms an Ti-Passivschichten; $h\nu > 4$ eV ($\lambda < 310$ nm); ausgewertet wurden die Photoströme bei steigendem Elektrodenpotential (vgl.Abb.4.4.I).

Die Xe-implantierte Elektrode fügt sich nicht in das Bild ein, die Verschiebung zu höheren Potentialen ist nur gering.

Bei hohen Potentialen erreichen die Quantenausbeuten der implantierten Passivschichten schließlich die der ursprünglichen oder übersteigen sie sogar beträchtlich.

Im Fall der Hf-Passivschichten erfolgte die Anregung mit Licht, dessen Energie deutlich geringer war, als zur Interbandanregung in der reinen Passivschicht nötig wäre (5.35 eV ≙ 230 nm). Die Abb.4.4.IV zeigt, daß die Photoströme aller Pd-implantierter Elektroden erst bei Potentialen oberhalb von 1.1 V überproportional mit dem Potential ansteigen. Der Wechsel vom kathodischen zum anodischen Photostrom erfolgt bei +0.05 bis +0.25 V, der umgekehrte Wechsel schon oberhalb von ca. +1 V, proportional zum maximalen Elektrodenpotential. Obwohl ein Reduktionspeak nicht zu erkennen ist, muß davon ausgegangen werden, daß die Anfangswerte des potentiodynamischen Zyklus (bei 0V) nach kurzer Wartezeit bei diesem Potential wieder erreicht werden; denn die Potentialabhängigkeit ist gut reproduzierbar.

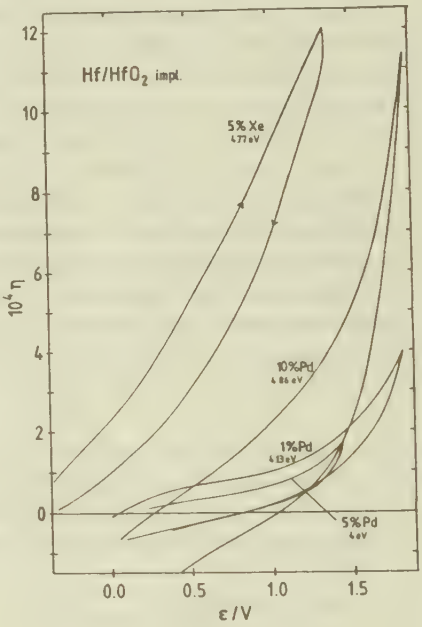


Abb.4.4.IV

Potentialabhängigkeit der Quantenausbeute des Photostroms an implantierten Hf-Passivschichten.

Dann ließe sich das Potential des Vorzeichenwechsels als Flachbandpotential interpretieren. Letzteres könnte durch eine

anodische Polarisation erhöht und durch kathodische wieder erniedrigt werden.

Die Xe-implantierte Elektrode nimmt auch hier wieder eine Sonderstellung ein. Der anodische Photostrom setzt bereits bei einem Potential von - 0.4 V ein und zeigt eine etwa quadratische Zunahme.

Eine Analyse der Potentialabhängigkeit der Quantenausbeute für verschiedene Photonenergien zeigt Abb.4.4.V. Während sich für die mit 5% Palladium implantierte Hf-Passivschicht im gesamten untersuchten Energiebereich qualitativ das gleiche Bild ergibt, treten bei der mit 1% Palladium implantierten Ti-Passivschicht deutlich Unterschiede zutage. Im Bereich mittlerer Energien (3.5 bis 5.2 eV) steigt die Quantenausbeute überproportional zum Potential. Bei sehr großen (E > 5.2 eV) und kleinen (E < 2.8 eV) Energien deutet sich eine Sättigung bei hohen Potentialen an.

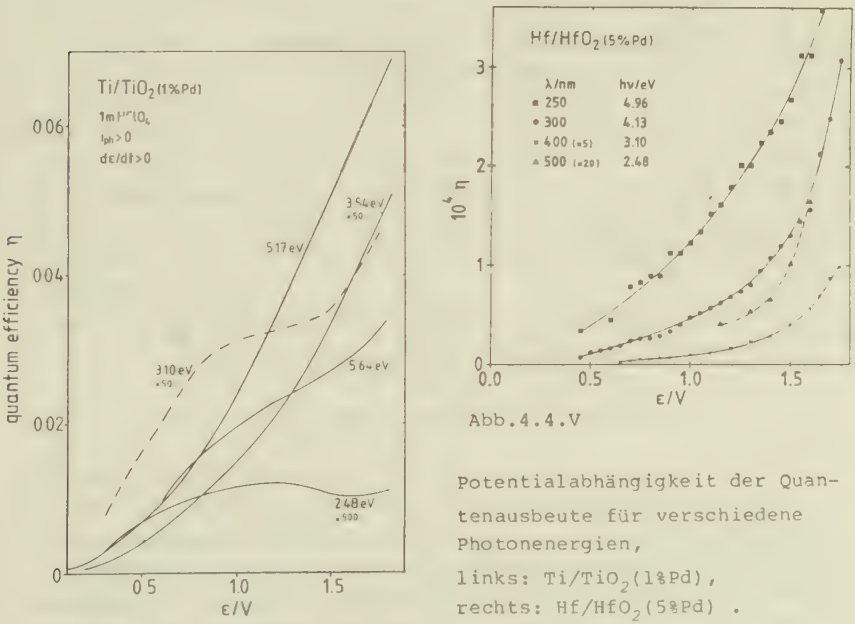
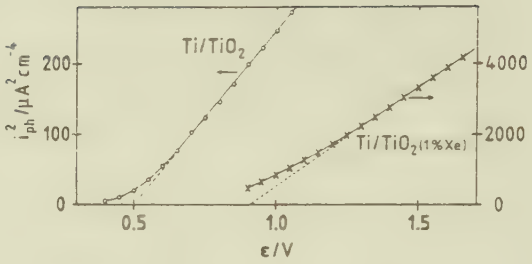


Abb.4.4.V

Potentialabhängigkeit der Quantenausbeute für verschiedene Photonenergien,
links: Ti/TiO_2(1%Pd),
rechts: Hf/HfO_2(5%Pd) .

Abb.4.4.VI

Das Quadrat des Photostroms als Funktion des Elektrodenpotentials.



Mit Hilfe des Gärtner-Modells kann wie oben beschrieben aus der Potentialabhängigkeit der Quantenausbeute das Flachbandpotential bestimmt werden (vgl.Gl.4.1.9). Die Auftragung des Quadrats des Photostroms über dem Elektrodenpotential ergibt für alle Ti-Passivschichten Geraden, die, wie in Abb.4.4.VI am Beispiel der reinen und Xe-implantierten Elektrode zu erkennen ist, sich über einen genügend großen Potentialbereich von etwa 0.4 V erstrecken.

Aus der Extrapolation der Geraden ergeben sich dann die Flachbandpotentiale, die jedoch durchweg zu hoch liegen, wenn man sie mit den Werten aus der Schottky-Mott-Auftragung vergleicht. Das Einsetzen des anodischen Photostroms weit unterhalb dieses auf diese Weise ermittelten "Flachbandpotentials" spricht auch gegen die Zuverlässigkeit dieser Werte. Offensichtlich sind die in dem Modell enthaltenen Vereinfachungen in diesem System nicht zutreffend.

Die Grundgleichung des Gärtner-Modells Gl.(4.1.7) läßt sich wie folgt umformen /84/:

$$-\ln(1-\eta) = \ln(1+aL_p) + aW_0\sqrt{\Delta\phi_{ox}} \quad . \qquad (4.4.1)$$

Trägt man $-\ln(1-\eta)$ als Funktion der Wurzel des Potentialabfalls im Halbleiter auf, sollte sich eine Gerade ergeben, aus deren Steigung aW_0 und aus deren Schnittpunkt mit der Ordinate aL_p berechnet werden können. Eine Bestimmung des Flachbandpotentials ist nur dann möglich, wenn der Term $\ln(1+aL_p)$ vernachlässigt werden kann, was mit Hilfe der Extrapolation auf x=0 über-

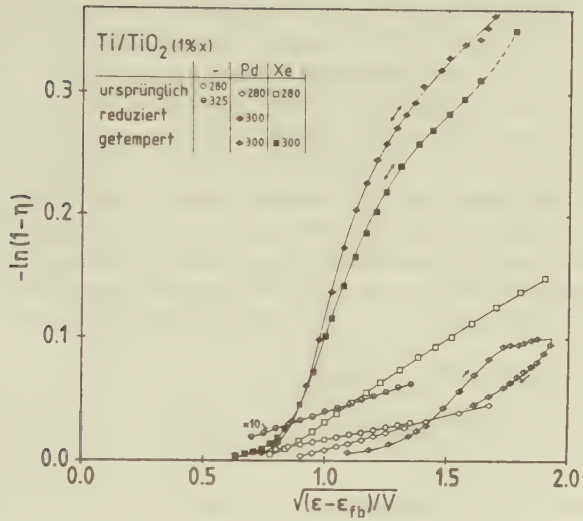


Abb.4.4.VII Auftragung entsprechend Gl.(4.4.1) für verschieden implantierte und nachbehandelte Ti-Passivschichten. Die Flachbandpotentiale betragen 0.0V, für die getemperten Elektroden +0.05V.

prüft werden kann.

Abb.4.4.VII zeigt die entsprechende Auftragung für einige urspüngliche und implantierte Ti-Passivschichten. Es fallen zwei Aspekte auf:

1. In vielen Fällen ergeben sich keine Geraden.
2. Wenn sich Geraden abzeichnen, ergeben die Extrapolationen negative Ordinatenabschnitte, d.h. $\ln(1+aL_p) < 0$ und damit $aL_p < 0$, was physikalisch nicht sinnvoll ist.

Die einfachste Erklärung für diese Abweichungen sind Rekombinationsprozesse in der RRS, die von Gärtner nicht mit berücksichtigt wurden. Sicherlich ist besonders bei kleinen Bandverbiegungen die Trennung der Ladungsträger in der Verarmungsschicht unvollständig, wenn mit einer hohen Konzentration von

Rekombinationszentren gerechnet werden muß. Die Folge ist eine starke Verminderung der Quantenausbeute des Photostroms im Bereich relativ niedriger Feldstärken, sodaß sich der Geltungsbereich des Modells zu höheren Potentialen verschiebt.

So ist wahrscheinlich für einige Elektroden selbst bei einem Potential von +4 V dieser Bereich noch nicht erreicht. Eine Abschätzung der Steigungen ist dennoch möglich, wenn man Tangenten an die Kurven legt, die den Koordinatenursprung schneiden. Aus der Steigung läßt sich dann über W_0 die Donatorkonzentration N berechnen. Für die Dicke der Verarmungsschicht W gilt mit der Vereinfachung $\Delta\phi_{ox} = \varepsilon - \varepsilon_{fb}$ die Beziehung /85, 69/

$$W = \sqrt{\{2DD_0(\varepsilon-\varepsilon_{fb})/eN\}} = W_0\sqrt{\varepsilon-\varepsilon_{fb}} \quad .$$

Daraus folgt $$W_0 = \sqrt{(2DD_0/eN)} = L_D\sqrt{(2e/kT)} \qquad (4.4.2)$$

und $$N = 2 \cdot D \cdot D_0/e \cdot W_0^2 \quad . \qquad (4.4.3)$$

Als Unbekannte bleiben der Absorptionskoeffizient a und die Dielektrizitätskonstante D, außerdem muß bei hohen Donatorkonzentrationen beachtet werden, daß der Potentialabfall nicht mehr überwiegend im Halbleiter, sondern auch in der Helmholtz-Schicht stattfindet. Dadurch wird letztlich die x-Achse der Abb.4.4.VII gestaucht. Die in der folgenden Tabelle 4.4.1 zusammengestellten Daten können daher nur eine Tendenz wiedergeben. Sie zeigen aber, welche Kombinationen der Parameter a und D schließlich auf Werte für DN führen, die mit denen aus Kapazitätsmessungen gewonnenen übereinstimmen (vgl.Tab.3.3.2).

Die relativ großen Werte für den Absorptionskoeffizienten sind in Anlehnung an Literaturwerte, die für CVD-Schichten angegeben wurden /86/, gewählt.

---

m : Steigung der Geraden bzw. Tangenten in Abb.4.4.VII
a : Absorptionskoeffizient
W_0 : Dicke der Verarmungsschicht bei $\Delta\varepsilon$ = 1 V
D : relative DK
N : Donatorkonzentration

****
* zu Tab.4.4.1
****

Tabelle 4.4.1

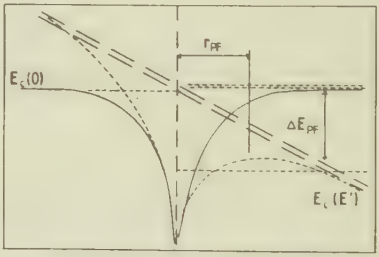
Werte für die Donatorkonzentration N und das Produkt DN aus Abb.4.4.VII und Gl.(4.4.2).

% Impl.	λ/nm	m	a/cm^{-1}	W_0/nm	D	N/cm^{-3} x10^{20}	DN/cm^{-3} x10^{20}
TiO_2 - -	280	0.0235	10^6	0.235	10	200	2000
			$2\cdot10^5$	1.17	10	8	80
			$8\cdot10^4$	2.94	10	1.28	12.8
					3.7	0.47	1.75
			$2.9\cdot10^4$	8.0	10	0.17	1.73
			$2.9\cdot10^5$	0.8	1	1.73	1.73
- -	325	0.0047	10^5	0.47	10	50	500
			10^4	4.7	5	0.25	1.25
1 Pd	300	0.049	10^6	0.49	10	46	460
					2	9.2	18.4
			$5\cdot10^5$	0.98	8	9.2	73.6
			$2.5\cdot10^5$	1.96	20	2.88	57.5
			$2\cdot10^5$	2.45	16	2.94	47.1
1 Pd	280	0.028	$2\cdot10^5$	1.4	10	5.61	56.1
			10^5	2.8	20	2.8	56.1
getempert	300	0.174	10^6	1.74	10	3.65	36.5
			$8\cdot10^5$	2.18	10	2.33	23.3
			$2\cdot10^5$	8.7	10	0.15	1.46
					40	0.58	23.3
1 Xe	280	0.079	10^6	0.79	10	17.6	176
			$5\cdot10^5$	1.59	20	8.8	176
			10^5	7.93	100	1.76	176
getempert	300	0.1895	10^6	1.9	10	3.07	30.7
			$2.5\cdot10^5$	7.58	9	0.17	1.55
			10^5	19	22	0.07	1.49

Auf die implantierten Hf-Passivschichten ist das Gärtner-Modell nicht von vornherein anwendbar. Da die Anregung der Elektronen aus dem Valenzband wahrscheinlich nicht unmittelbar in das Leitungsband erfolgt, kann der Transport der angeregten Elektronen ins Innere der Elektrode geschwindigkeitsbestimmend werden.

Der Transport der angeregten Elektronen innerhalb der Bandlücke erfolgt möglicherweise mit Hilfe des Poole-Frenkel-Mechanismus. Danach wird die Aktivierungsenergie, die für den Über-

Abb.4.4.VIII



Schematische Darstellung des Poole-Frenkel-Effekts;
E_C: Leitungsbandkante,
r_{PF}: PF-Radius,
ΔE_{PF}: Verminderung der Aktivierungsenergie für den Übertritt ins Leitungsband.

gang eines Elektrons von einem Störterm in das Leitungsband aufgebracht werden muß, durch das elektrische Feld vermindert (Abb.4.4.VIII). Es gilt folgende Beziehung für die Leitfähigkeit im elektrischen Feld /87,88,89/ :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\beta\sqrt{E'}/kT) \qquad (4.4.4)$$

$$\text{mit} \quad \beta = \sqrt{(e^3/\pi D D_0}$$

σ : Leitfähigkeit mit elektrischem Feld
σ_0 : Leitfähigkeit ohne elektrisches Feld
E' : Feldstärke
D : relative DK
D_0 : DK des Vakuums.

In der Hf-Passivschicht entspricht die Feldstärke wegen der dielektrischen Eigenschaften des Oxids genau der Differenz zwischen Elektroden- und Flachbandpotential. In Abb.4.4.IXa sind die Auftragungen entsprechend Gl.(4.4.4) von vier verschiedenen implantierten Elektroden dargestellt. Mit hohen Pd- oder Xe-Konzentrationen von 5 und 10% besteht über einen Feldstärkebereich von ca. 1 bis $2 \cdot 10^5$ V/cm ein linearer Zusammenhang. Mit 1% Pd ergibt sich allerdings eine starke Abweichung.

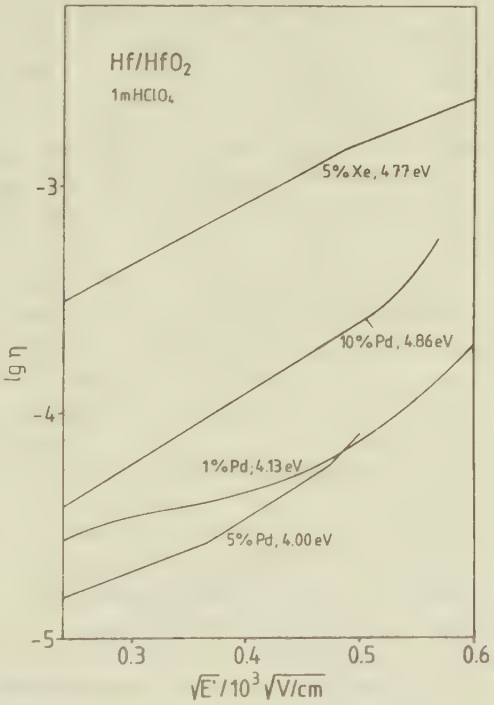


Abb.4.4.IX a)

Logarithmus der Quantenausbeute als Funktion der Wurzel der Feldstärke; implantierte Hf-Passivschichten;

Flachbandpotentiale:

1% Pd	+0.05V
5% Pd	+0.2V
10% Pd	+0.25V
5% Xe	-0.4V

In Abb.4.4.IXb ist für einige implantierte Ti-Passivschichten der Logarithmus der Quantenausbeute über der vierten Wurzel der Differenz zwischen Potential und Flachbandpotential aufgetragen. Die Wurzel dieser Differenz ist dann proportional zur mittleren Feldstärke in der Verarmungsrandschicht, wenn angenommen werden kann, daß die Differenz mit dem Potentialabfall

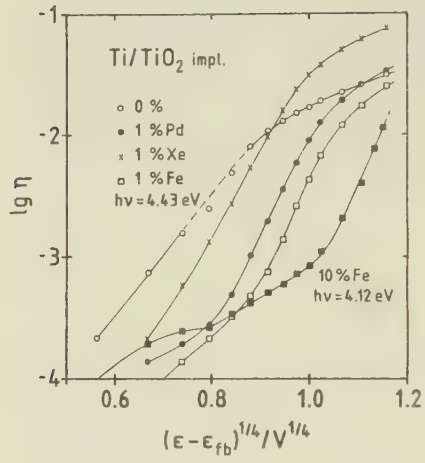


Abb.4.4.IX b)

Logarithmus der Quantenausbeute als Funktion der Wurzel der Feldstärke; Ti-Passivschichten; $\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{fb}}$ ist als proportional zur mittleren Feldstärke in der Verarmungsschicht angenommen.

Flachbandpotentiale:
0%, 1% Pd, 1% Fe
und 10% Fe: 0.0V
1% Xe: +0.2V

in der Randschicht identisch oder (im Fall hoher Ladungsträgerkonzentration) proportional dazu ist. Dann gilt

$$E' \propto (\varepsilon - \varepsilon_{fb})/W \quad \text{und mit Gl.(4.4.2)}$$

$$E' \propto \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{fb}}/W_0 \quad . \qquad (4.4.5)$$

Die Feldstärke in Abb.4.4.IXb liegt im Bereich von 10^5 bis 10^6 V/cm. Für die implantierten Passivschichten ergeben sich im Bereich der Photostromkante Geraden, die oberhalb von Quantenausbeuten von ca. 1% abknicken.

In Abb.4.4.X ist für dieselben Elektroden wie in Abb.4.4.V die gleiche Auftragung für verschiedene Photonenergien wiederholt. Von 3.5 bis 5.2 eV ergeben sich näherungsweise Geraden, die leidlich parallel liegen. Für Energien von 5.6 und weniger als 3.1 eV ist keine lineare Beziehung zu erkennen.

Für die Pd-implantierten Hf-Passivschichten ist die Poole-Frenkel-Beziehung im Energiebereich von 2.5 bis 5.0 eV recht gut erfüllt.

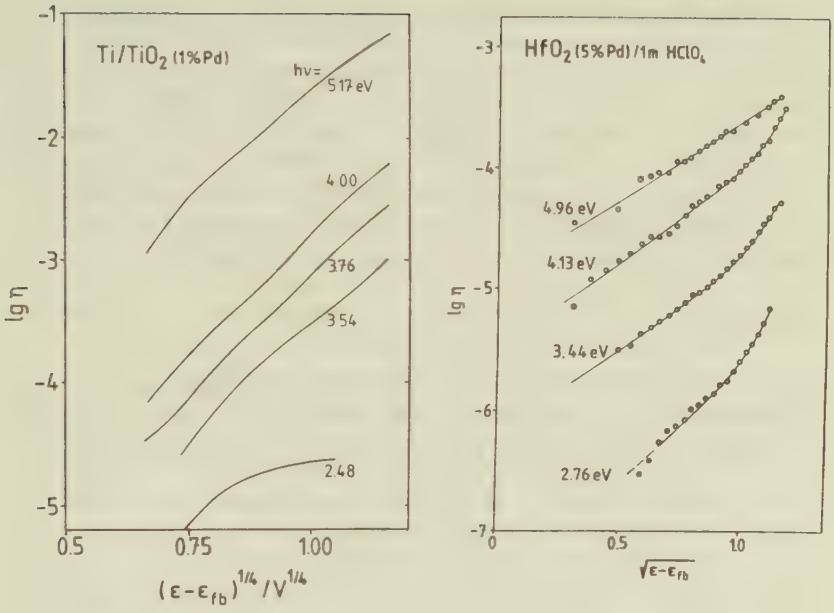


Abb.4.4.X Poole-Frenkel-Auftragungen für verschiedene Photonenergien; die Werte sind Abb.4.4.V entnommen;
links: Ti/TiO_2(1%Pd), rechts: Hf/HfO_2(5%Pd) .

Demnach würde für kleine Quantenausbeuten der Poole-Frenkel-Mechanismus die gefundene Potentialabhängigkeit erklären. Die Konsequenz dieses Modells wäre dann, daß im Fall der Ti-Passivschichten selbst mit Energien von 5 eV die Anregung der Elektronen nicht in ein Band, sondern in Störterme erfolgte. Die Konkurrenzreaktion der Rekombination ist dann natürlich wegen der geringen Beweglichkeit der Elektronen begünstigt. Eine andere Möglichkeit der Interpretation wird in Kap.5.2 diskutiert.

Eine Umtragung der Spektren bei verschiedenen Potentialen in eine Potentialabhängigkeit bei verschiedenen Energien ergibt etwa das gleiche Bild wie Abb.4.4.V. Allerdings zeigt die Tabelle 4.4.2 , daß das Verhältnis der Quantenausbeuten von dynamischer und statischer Methode R nicht für alle Photonenergien gleich ist. Im Bereich von ca. 3.2 bis ca. 4.3 eV beträgt dieses Verhältnis erwartungsgemäß etwa 1. Bei Energien größer als 5 eV und kleiner als 3.1 eV steigt es deutlich an. In diesen Bereichen gilt auch der Poole-Frenkel-Mechanismus nicht.

Tabelle 4.4.2

Vergleich der Quantenausbeuten aus potentiodynamischer und potentiostatischer Messung; Ti/TiO_2(1%Pd), ε = 1.2 V

E/eV	2.48	3.10	3.54	3.76	4.00	4.28	5.17	5.64
R	2.69	1.5	0.84	0.94	0.73	0.94	3.09	4.4

4.4.2 Kathodische Ströme

Als Folge des anodischen Photostroms trat an allen reinen und implantierten Ti-Passivschichten ein kathodischer Dunkelstrom auf, der von einem gleichfalls kathodischen Photostrom überlagert war (vgl.Abb.4.4.I).

In Abb.4.4.XI sind die Abhängigkeiten der Dunkelstromladung von der Dauer und dem Potential der Belichtung dargestellt. Die Reduktionsladung steigt zu Beginn der Belichtung am stärksten an, sie ist proportional zur Wurzel der Zeit. In der entsprechenden Auftragung ergibt sich in der Gerade allerdings ein Knick bei t = 1 min .

Die Reduktionsladung steigt linear mit dem maximalen Elektrodenpotential an. Belichtet man (langsam gechoppt, ca.0.3 Hz) die Elektrode während des gesamten Zyklus, ergibt sich exakt

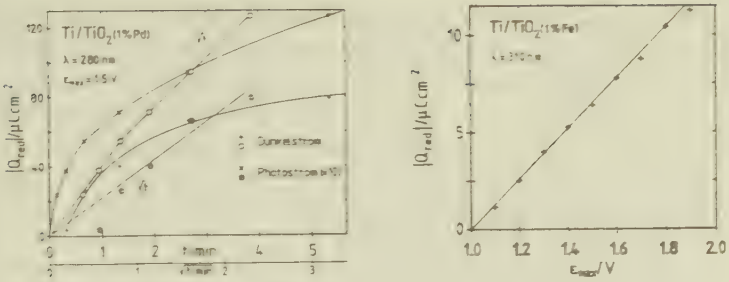


Abb.4.4.XI links: Abhängigkeit der kathodischen Dunkel- und Photostromladung von der Dauer der Bestrahlung beim höchsten Elektrodenpotential; Ti/TiO_2(1%Pd).
rechts: Abhängigkeit der kathodischen Dunkelstromladung vom Potential der Bestrahlung; Bestrahlungsdauer: 1 min ; Ti/TiO_2(1%Fe).
Die Belichtung erfolgte nur am höchsten Elektrodenpotential. Der potentiodynamische Zyklus wurde an dieser Stelle unterbrochen.

die gleiche Abhängigkeit. Folglich kann die Reduktionsladung keine Funktion der anodischen Photostrom-Ladung sein, denn sonst müßte sie quadratisch mit dem Elektrodenpotential zunehmen*.

Die kathodische Photostromladung zeigt eine ähnliche Zeit- und Potentialabhängigkeit wie die Dunkelstromladung. Wie der Dunkelstrom ist auch der kathodische Photostrom nicht statio-

---

* Es gilt $Q^+_{ph} = \int_0^{t(\varepsilon_{max})} i^+_{ph}\,dt$. Mit $i^+_{ph} \equiv K \cdot \varepsilon$ folgt $Q^+_{ph} \equiv K \int_0^{t(\varepsilon_{max})} \varepsilon dt$.

Bei konstantem Potentialvorschub gilt schließlich:

$$Q^+_{ph} \equiv K \int_0^{\varepsilon_{max}} \varepsilon d\varepsilon = K' \varepsilon^2_{max} \quad .$$

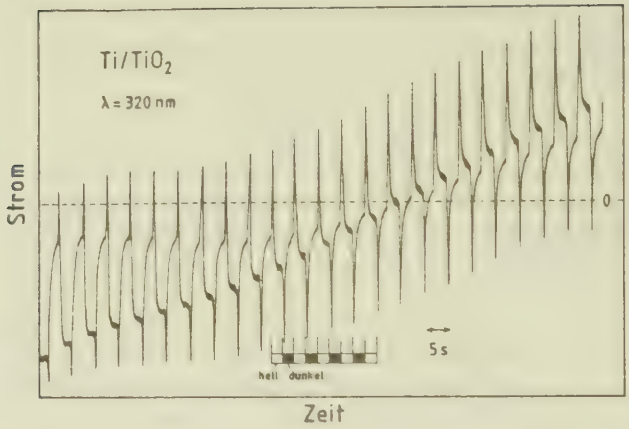


Abb.4.4.XII Zeitlicher Verlauf des kathodischen Photostroms bei Unterbrechung des potentiodynamischen Zyklus.

när. Bei einer Unterbrechung des Zyklus nimmt er ab, wechselt das Vorzeichen und erreicht schließlich einen Wert, der etwa dem des Hinlaufs entspricht. Die Transienten bleiben dabei in ihrer Größe und Vorzeichen erhalten (Abb.4.4.XII).

Das Potential, bei dem der Photostrom das Vorzeichen wechselt, ist zum einen von dem maximalen Elektrodenpotential, zum anderen auch von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig. Daraus folgt, daß ein instationärer kathodischer Photostrom einem stationären anodischen Photostrom überlagert sein muß, die gemessene Ladung also nur einem Bruchteil der tatsächlich geflossenen Ladung entspricht. Ein kathodischer Photostrom kann folglich nur dann gemessen werden, wenn die anodische Gegenreaktion die langsamere ist. Bildet man die Differenz zwischen Hin- und Rücklauf eines Zyklus, so ergibt sich immer ein kathodischer Differenzstrom, der bei etwa 1 V ein Maximum aufweist und bis 0 V wieder verschwunden ist.

Es existieren also offensichtlich zwei kathodische Prozesse, die erst durch den anodischen Photoprozeß ermöglicht werden.

Solche Konkurrenzprozesse laufen über Oberflächenzustände ab. Dabei kann es sich sowohl um adsorbierte Reaktionsprodukte als auch um die durch die Photoreaktion veränderte Festkörperoberfläche handeln.

Für den kathodischen Dunkelstrom (an einem TiO_2-Einkristall) wurden von Wilson /90/ zwei Möglichkeiten diskutiert:

1. die Entladung von bereits vorhandenen besetzten Oberflächenzuständen durch Photolöcher im Valenzband (Photo-Oxidation des Halbleiters) und

2. die Bildung von Oberflächenzuständen durch die Photooxidation des Wassers, wobei eine Zwischenstufe der Sauerstoffentwicklung diese Zustände darstellte. In beiden Fällen würden die unbesetzten Terme dadurch entstehen, daß die Elektronen aus den Oberflächenzuständen in die durch Absorption von Photonen entstandenen Löcher im Valenzband fielen. Die leeren Terme würden bei einer Erniedrigung des Elektrodenpotentials wieder aufgefüllt (reduziert).

Sowohl für die Entleerung der vorhandenen als auch die Bildung neuer Oberflächenzustände ergibt sich die gleiche Zeitabhängigkeit:

$$N = K\,(1-\exp(-At)) \quad .$$

N : Zahl der leeren (oxidierten) Oberflächenzustände
K : max. Zahl der leeren Oberflächenzustände
A : Konstante, die die Geschwindigkeit, die Oberflächenkonzentration und den Reaktionsquerschnitt der Löcher enthält.

Eine entsprechende Auftragung der Daten aus Abb.4.4.XI ergab wiederum erst für Zeiten länger als 1 Minute eine lineare Beziehung.

Clechet et al. /91/ diskutierten als kathodische Reaktion die Reduktion von photochemisch gebildetem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid:

$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O_2 \quad .$$

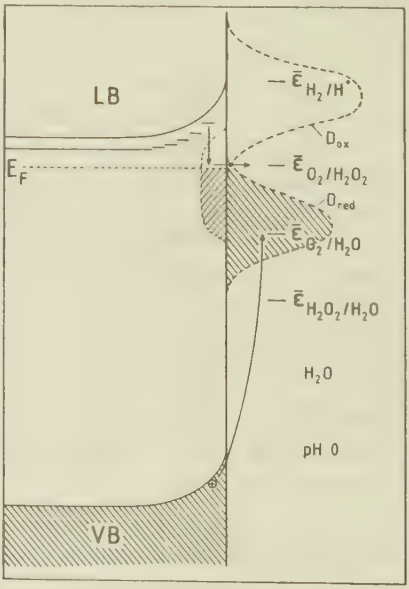
Durch die Aufspaltung des Fermi-Niveaus in Quasi-Fermi-Niveaus ist der gleichzeitige Ablauf von Sauerstoffentwicklung und -reduktion energetisch möglich. Einzige Voraussetzung ist das Vorhandensein von Sauerstoff. Das Elektrodenmaterial selbst bleibt von der Photoreaktion unberührt.

Nach diesem Modell wäre eine Proportionalität von kathodischer Dunkelstrom- und anodischer Photostromladung zu erwarten, die in diesem Experiment nicht gefunden wurde.

Die zweite Version des Wilson-Modells ähnelt dem Clechet-Modell, allerdings mit dem Unterschied, daß in ersterem auch Terme an der Oberfläche der Elektrode und nicht nur im Elektrolyt gebildet werden. Während das eine Modell also nur Elektronentransferreaktionen berücksichtigt, sind in dem anderen auch Ionentransferreaktionen - und damit chemische Veränderungen der Elektrode - enthalten. Beide Modelle beschreiben aber lediglich den kathodischen Dunkelstrom.

Unter Berücksichtigung des kathodischen Photostroms erscheint folgender Reaktionsablauf möglich:

Der kathodische Photostrom setze schon ein, sobald ein anodischer Photostrom geflossen ist. Ein angeregtes Elektron falle in einen un-



****

Abb.4.4.XIII

Reaktionsschema des kathodischen Photo- und Dunkelstroms.

besetzten Oberflächenzustand und trete von dort in einen unbesetzten Term (O_2) im Elektrolyt über (Abb.4.4.XIII).

Die Größe dieses kathodischen Photostroms hängt von der Zahl der Elektronen in dem Oberflächenzustand $N_e^O(E)$ und der Zahl der unbesetzten Terme im Elektrolyt $N_{ox}(E)$ ab:

$$i = e \int N_e^S(E) \cdot W_t(E) \cdot N_{ox}(E)\, dE \quad . \qquad (4.4.6)$$

$N_e^O(E)$ wird mit steigendem Potential abnehmen, da die Fermienergie sinkt.

Im Rücklauf befindet sich bei gleichem Potential viel mehr Sauerstoff an der Elektrode, der kathodische Photostrom wird schließlich so groß, daß der Gesamt-Photostrom kathodisch wird. Allerdings nimmt bei weiterer Potentialabsenkung der Photostrom ab, während der Dunkelstrom sein Maximum erreicht. Dies ist durch die Auffüllung der Oberflächenzustände aus dem Halbleiter bedingt. Diese Terme stehen dann der Gegenreaktion nicht mehr zur Verfügung, der kathodische Photostrom verschwindet schließlich, sobald die Elektronen schneller aus dem Innern nachgeliefert werden. In dem Maße, wie die Oberflächenzustände aus dem Innern des Halbleiters aufgefüllt werden (Erhöhung der Fermi-Energie), übernimmt der Dunkelstrom die Reduktion der oxidierten Komponente im Elektrolyten.

Eine Alternative zu diesem Modell ist die Möglichkeit der Verschiebung des Flachbandpotentials durch die Adsorption von O_2^{2-}, das durch die Reduktion von O_2 entstehen kann:

$$M + O_2^{2-} \rightleftarrows M - O_2^{2-}.$$

Allerdings sollten in diesem Fall Photo- und Dunkelstrom parallel laufen, was nicht der Fall ist.

4.5 Nachbehandlungen

4.5.1 Auswirkung auf die spektrale Verteilung

Zu den Nachbehandlungen gehören neben dem Tempern die kathodische und anodische Polarisierung. Letztere ergab bereits bei Potentialen unterhalb von 2 V Veränderungen im elektrochemischen Verhalten (s.Kap.3.2.1), sodaß die meisten Messungen streng genommen mit bereits "nachpassivierten" Elektroden durchgeführt worden sind. Weitergehende Nachpassivierungen ergaben bei Ti-Passivschichten keine wesentlichen Änderungen in den Spektren, jedoch Verminderungen der Quantenausbeuten. In Abb. 4.5.I ist dieser Effekt am Beispiel einer mit 1% Pd implantierten Ti-Passivschicht dargestellt. Das Tempern der Elektrode veränderte dagegen erheblich die spektrale Verteilung und erhöhte die Quantenausbeute auf bis zu 1000 %.

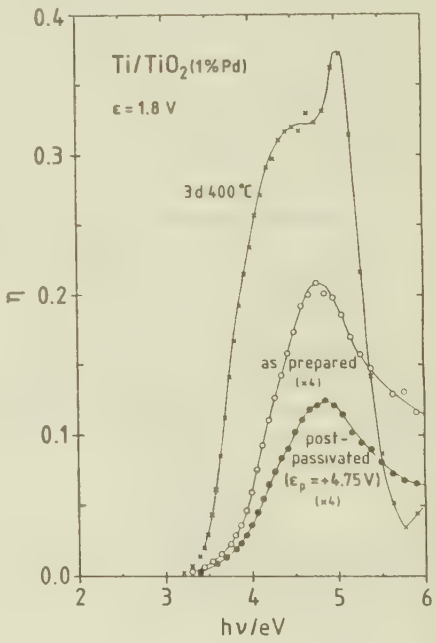


Abb.4.5.I

Einfluß der anodischen Polarisation und des Temperns auf das Spektrum des anodischen Photostroms.

Bei den implantierten Hf-Passivschichten trat bis zu Potentialen von 1.9 V keine Nachpassivierung auf. Die thermische Nachbehandlung wurde nur mit der 5% Xenon enthaltenden Elektrode

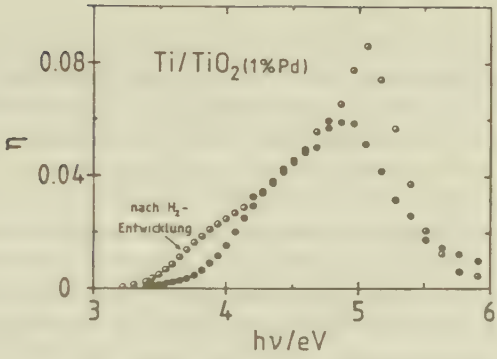


Abb.4.5.II

Einfluß der kathodischen Polarisation auf das Spektrum der Quantenausbeute des anodischen Photostroms.

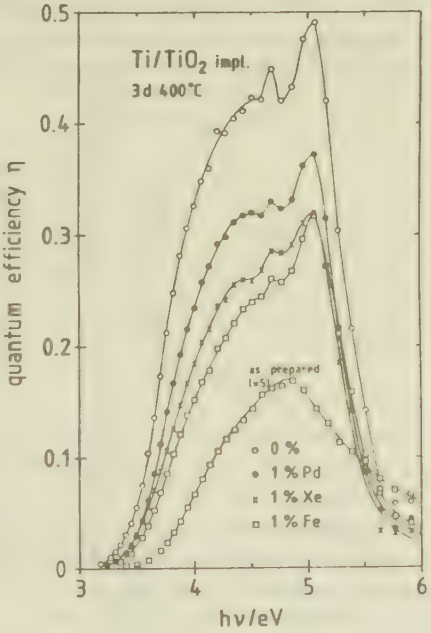


Abb.4.5.III

Spektren der getemperten Ti-Passivschichten.

****

durchgeführt. Danach konnte kein anodischer Photostrom mehr gemessen werden. Der mit Hilfe der Lock-in-Technik gemessene Photostrom blieb über einen Potentialbereich von 0 bis +1.9 V praktisch konstant, sodaß es sich um einen Oberflächenprozeß handeln muß.

Die kathodische Polarisation (bei der Untersuchung der Wasserstoff-Entwicklung) resultierte in einer Verdünnung der Ti-Passivschichten durch reduktive Auflösung. Diese neue Passivschicht zeigt auch ein deutlich verschiedenes Spektrum. In

Abb.4.5.II ist diese Veränderung am Beispiel einer Ti/TiO_2-(1%Pd)-Elektrode dargestellt. Die Bestimmung der indirekten Bandlücke für die kathodisch polarisierte Elektrode ergibt mit 3.19 eV einen Wert, der um 0.3 eV unterhalb des vorher bestimmten Wertes liegt und praktisch identisch mit den Werten der getemperten Elektroden ist.

Das Tempern glich die mit verschiedenen Elementen implantierten und die ursprüngliche Passivschichten einander an. Die Ausnahmestellung der Xe-implantierten Elektrode besteht nicht mehr. Abb.4.4.III zeigt sogar, daß die spektralen Verteilungen der Quantenausbeute sich in allen Einzelheiten sehr ähneln. Die veränderte Form der Spektren zeigt sich auch in den Auftragungen zur Bestimmung der Bandlücke. Außer der indirekten Bandlükke ist auch eine direkte bestimmbar. In Abb.4.5.IV sind die

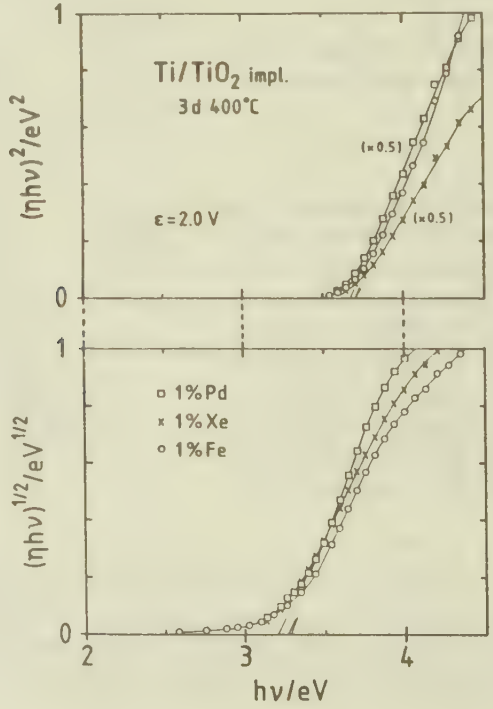


Abb.4.5.IV

Auftragungen zur Bestimmung der Bandlücke der getemperten Ti-Passivschichten;

oben: direkter Prozeß,

unten: indirekter Prozeß.

entsprechende Auftragung als Funktion der Energie dargestellt. Die mit Hilfe der Extrapolation des linearen Bereichs ermittelten direkten Bandlücken liegen zwischen 3.6 und 3.75 eV und sind damit etwa um 0.4 eV größer als die indirekten (vgl. Tab.4.3.1).

Die Auftragung des Logarithmus der Quantenausbeute in Abb. 4.4.V zeigt, daß auch die getemperten Passivschichten einen Urbach-Ausläufer aufweisen, der sich an die Absorptionskante anschließt. Die aus der Steigung ermittelte Unordnungsenergie der Pd- bzw. Fe-implantierten Ti-Passivschicht bleibt fast unverändert, während die der Xe-implantierten und der ursprünglichen Passivschicht deutlich verringert wird (0.075 eV).

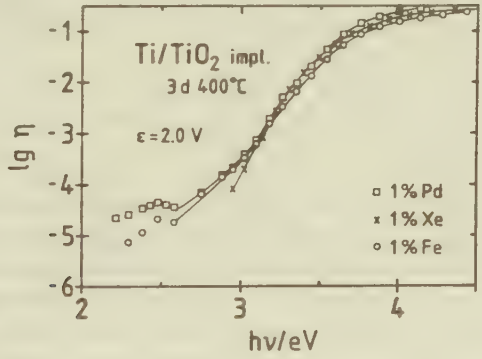


Abb.4.5.V

Urbach-Ausläufer der getemperten Ti-Passivschichten.

Dieses Resultat stützt die Annahme, daß durch das Tempern nur solche Defekte vermindert werden, die allein durch Stoßprozesse erzeugt worden waren. Die Verteilung der Pd- bzw. Fe-Terme in der Bandlücke bliebe dann weitgehend unbeeinflußt, wenn die Umgebung dieser Fremd-Ionen gleich bliebe. Die gefundene starke Veränderung der Spektren kann dann mit einer Reorganisation des Wirtsgitters erklärt werden, die weiterhin vorhandene Unordnung mit den nach wie vor auf Gitterplätzen oder Zwischengitterplätzen befindlichen Fremdionen.

Bei diesen Störungen handelt es sich aber um solche, die mit diskreten Energieniveaus verknüpft sind, sodaß die Verteilung der Terme in der Bandlücke nicht mehr kontinuierlich sein wird. Folglich sollten die dem 2-Stufen-Modell entsprechenden Auftra-

gungen keine Geraden ergeben. Abb.4.5.VI zeigt, daß das Modell tatsächlich nicht mehr anwendbar ist.

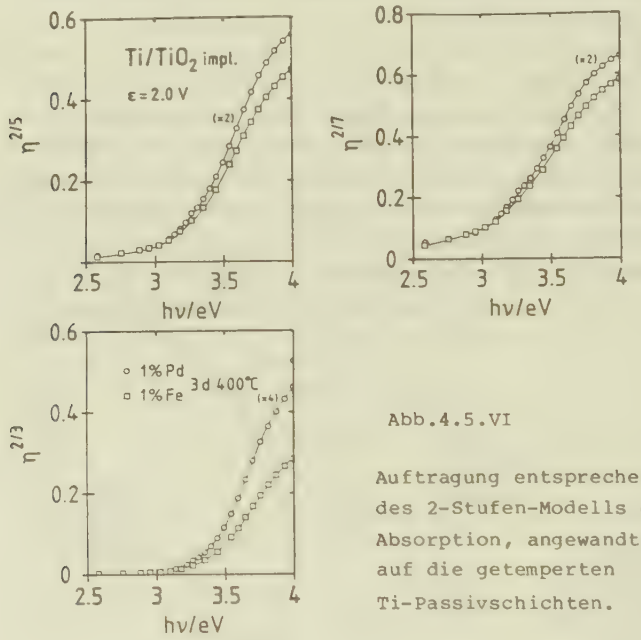


Abb.4.5.VI

Auftragung entsprechend des 2-Stufen-Modells der Absorption, angewandt auf die getemperten Ti-Passivschichten.

4.5.2 Auswirkung auf die Potentialabhängigkeit

Die kathodische Polarisation ergab eine Verschiebung der anodischen Photostrom-Spannungs-Kurve um ca.0.4 V zu höheren Potentialen, was auf eine Zunahme der Rekombinationsprozesse hindeutet.

Die Auswirkung der Alterung auf Photo- und Dunkelstrom zeigt Abb.4.5.VII am Beispiel einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode. Die mit "1" gekennzeichneten Kurven zeigen die Potentialabhängigkeit von Photo und Dunkelstrom an einer implantierten Passivschicht (vgl.Abb.4.4.I). Nach 15 Monaten Alterung ergaben sich die mit

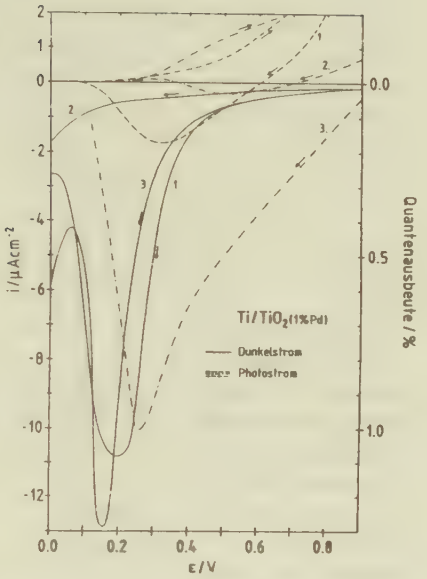


Abb.4.5.VII

Einfluß der verschiedenen Nachbehandlungen auf die Potentialabhängigkeit des Photo- und Dunkelstroms an implantierten Ti-Passivschichten. Zwecks Vergleichbarkeit sind die Quantenausbeuten der Photoströme aufgetragen (rechte Skala).

"2" bezeichneten Kurven, kathodischer Photo- und Dunkelstrom hatten sich beträchtlich verringert. Die mit "3" bezeichneten Kurven zeigen schließlich, daß die gealterten Elektroden wieder "reaktiviert" werden können. Nach einer Polarisation bis ca.3 V (im Verlauf eines potentiodynamischen Zyklus) traten die kathodischen Strompeaks stärker als zuvor wieder auf.

Die Auswirkung des Temperns bei 400 °C auf den anodischen Photostrom zeigt sich deutlich in der Potentialabhängigkeit für verschiedene Photonenergien (Abb.4.5.VIII). Im Energiebereich von 3.5 bis 5.2 eV flachen die Strom-Spannungs-Kurven bereits unterhalb von 1.5 V ab, während sie bei den ungetemperten Elektroden bis 1.8 V und darüber überproportional anstiegen (vgl. Abb.4.4.V). Für die anderen Energien ergeben sich keine signifikanten Unterschiede.

Obwohl der Kurvenverlauf nach dem Tempern dem Idealverlauf kristalliner Halbleiter ähnlicher geworden ist, ergibt die Extrapolation des Quadrats der Quantenausbeute als Funktion des Elektrodenpotentials Werte, die nicht dem Flachbandpotential

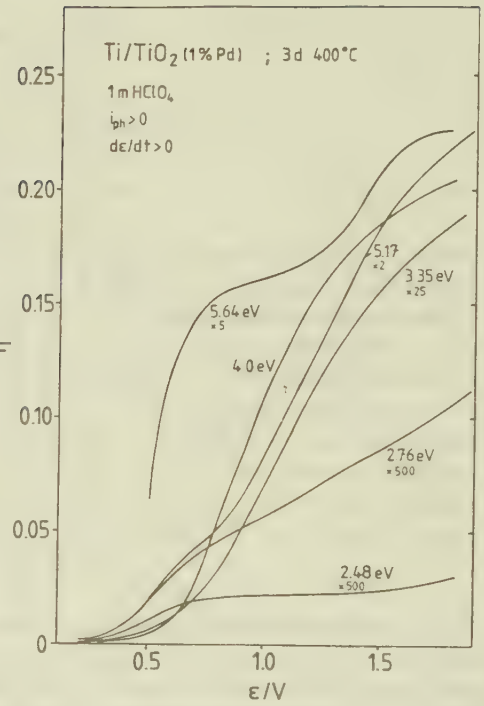


Abb.4.5.VIII

Potentialabhängigkeit der Quantenausbeute des anodischen Photostroms einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode für verschiedene Photonenergien. Ausgewertet wurde der Hinlauf ($d\varepsilon/dt > 0$).

entsprechen können. Für die verschiedenen Energien ergeben sich außerdem verschiedene "Flachbandpotentiale" mit einer Variation von 0.5 V.

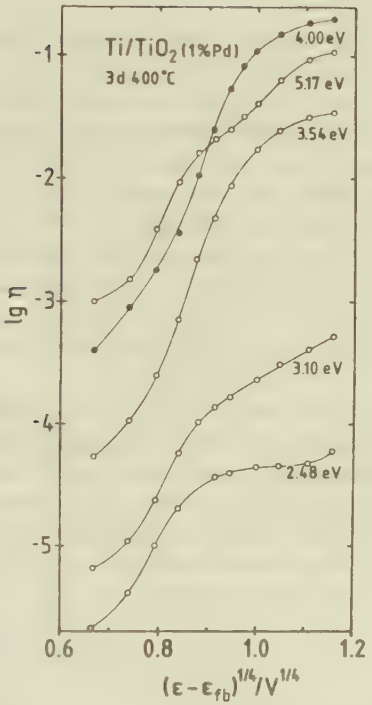


Abb.4.5.IX

Logarithmische Auftragung der Quantenausbeute über der Wurzel der Feldstärke für eine getemperte Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode.
Der Potentialabfall im Halbleiter wurde näherungsweise mit $\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{fb}}$ gleichgesetzt. Die Feldstärke ist über die Verarmungsschicht gemittelt.

Die dem Poole-Frenkel-Effekt entsprechende Auftragung ergibt für keine Photonenergie zwischen 2.5 und 5.2 eV eine Gerade (Abb.4.5.IX). Eine Auftragung nach Gl.(4.4.1) zeigt, daß bei niedrigen Potentialen (Feldstärken) immer noch Rekombinationsprozesse die Quantenausbeute verringern. Bei hohen Potentialen sind allerdings lineare Bereiche zu erkennen (s.Abb.4.4.VII), deren Auswertung die ebenfalls in Tab.4.4.1 enthaltenen Werte ergibt.

4.6 Vergleich mit dem Tempereffekt bei Oxidgemischen

Die früher untersuchten Oxidelektroden/92/ ließen eine genauere Charakterisierung ihrer Kristallinität zu. Aus einer zuvor röntgenamorphen Schicht wurde durch das Tempern bei 600°C in einer Argon-Atmosphäre eine mikrokristalline Schicht.

Im Spektrum der Quantenausbeute zeigte sich bei diesen Elektroden eine deutliche Differenzierung /4/. Die Potentialabhängigkeit veränderte sich völlig, sie zeigte nach dem Tempern den für kristalline Halbleiter typischen Verlauf.

Bei dem Vergleich der implantierten Passivschichten mit den Oxidelektroden legte vor allem die gleiche Potentialabhängigkeit die Vermutung nahe, daß es sich bei den implantierten Passivschichten um amorphe Schichten handeln könnte.

Die bei den Oxidelektroden gefundene Kristallisation spiegelt sich besonders deutlich in der veränderten Potentialabhängigkeit wider (Abb.4.6.I).

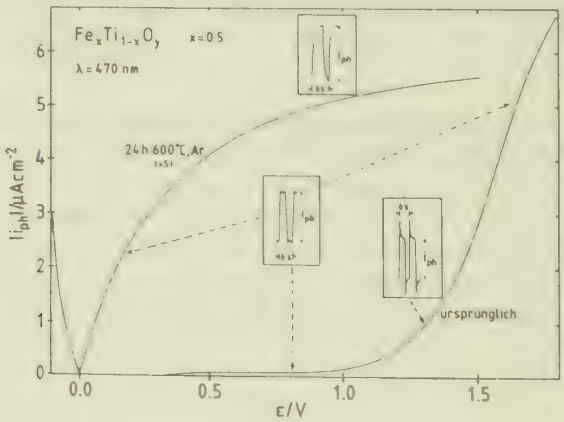


Abb.4.6.I Potentialabhängigkeit des anodischen Photostroms einer $Ti_xFe_{1-x}O_y$-Elektrode mit x=0.5 vor und nach dem Tempern bei 600°C in Ar.

Die Potentialabhängigkeit des anodischen Photostroms der Passivschichten wurde durch das Tempern in die gleiche Richtung verändert (Abb.4.6.II). Daß diese Änderung sich nicht klarer abzeichnet, liegt sicherlich an der niedrigeren Temperatur, 400°C statt 600°C.

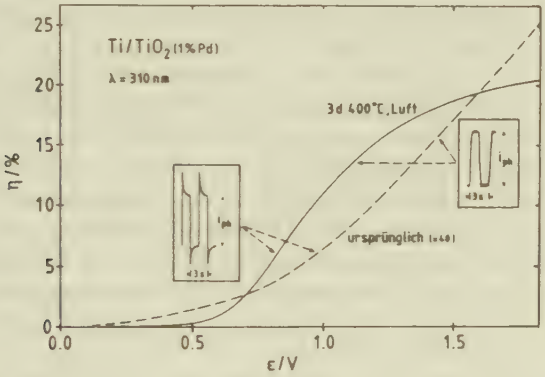


Abb.4.6.II Potentialabhängigkeit des anodischen Photostroms einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode vor und nach dem Tempern bei 400°C in Luft.

4.7 Photolumineszenz

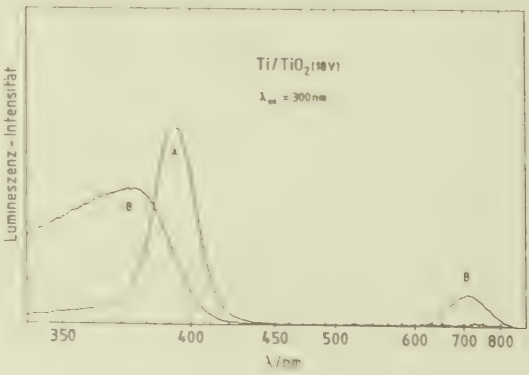
Die Messung der Photolumineszenz (PL) ermöglicht die Untersuchung des Übergangs von Elektronen aus angeregten Zuständen in den Grundzustand, d.h. des Rekombinationsprozesses, und stellt somit eine Ergänzung zu den Photostrommessungen dar.

Die Passivschichten wurden bei Raumtemperatur in Luft untersucht. Als Lichtquelle diente eine 450W Xenon-Hochstdruck-Lampe (Osram XBO). Das gechoppte Licht (200 Hz) wurde mit Hilfe eines Gittermonochromators (Zeiss M20) spektral zerlegt, die Anregung erfolgte mit Licht der Wellenlänge λ = 300 nm. Die effektive Bandbreite betrug 5 nm. Das emittierte Licht wurde mit Hilfe eines Prismenmonochromators (Zeiss M4 Q III) unter Verwendung eines Photomultipliers (Hamamatsu HT V-R818) auf seine spektrale Verteilung untersucht. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde ein Lock-in-Verstärker (Ithaco Dynatrac 396) eingesetzt. Bedingt durch die Chopper-Frequenz wurden auf diese Weise nur solche Prozesse erfaßt, die innerhalb weniger als 2 ms nach der Anregung ablaufen ($\tau \leq 2$ ms).

Abb.4.7.I zeigt das PL-Spektrum einer 18V-Passivschicht auf Titan. Zwei verschiedene Bereiche (10x1mm) wurden beleuchtet. Einmal ("A") ergab sich nur ein einziges Maximum bei 395 nm, das andere Mal ("B") trat zusätzlich ein Maximum bei 710 nm

Abb.4.7.I

Photolumineszenz-Spektren einer 18V-Passivschicht auf Titan. Zwei verschiedene Bereiche wurden mit UV-Licht (300 nm) angeregt.



auf. Außerdem war der Peak im kurzwelligen Bereich verbreitert und zu höheren Energien verschoben.

Trüge die Lumineszenz entscheidend zur Farbwirkung bei, bedeutete der kurzwellige Peak eine violette bis blaue, der langwellige Peak eine rote Farbe. Wie im Kapitel 2.1 erwähnt, setzt sich die makroskopische Farbe der Passivschichten aus verschiedenen mikroskopischen Komponenten zusammen. Da außerdem selbst die makroskopische Farbe nicht immer gleichmäßig verteilt war, besteht die Möglichkeit, daß

- im ersten Fall ("A") ein überwiegend blauer,
- im zweiten Fall ("B") ein überwiegend rotvioletter

Bereich bestrahlt worden war. Die Purpurfarbe Rotviolett ergäbe sich durch die Addition von Rot und Violett.

Bei dem kurzwelligen Peak handelt es sich um die Lumineszenz der Bandkanten. Die ausgeprägte Peakstruktur der Kurve A deutet auf kristallines Material hin, Kurve B ist dagegen für ein stark gestörtes Material typisch.

Langwellige Lumineszenzpeaks wurden ebenfalls an reduzierten Rutil-Einkristallen gefunden. Gosh et al. fanden zwei Peaks bei 820 und 850 nm an einem Kristall, an dem eine Spannung von 8.5 V lag /93/. Nakato et al. berichten von einem Peak bei 850 nm an einem Kristall, der bei ε(SCE) = 0.0 V in 0.05m H_2SO_4 untersucht wurde /94/. Morisaki et al. geben schließlich Lumineszenzpeaks zwischen 500 und 600 nm, abhängig vom Elektrolyten, an, die allerdings erst oberhalb von ε(SCE) = 8 V auftraten /95/.

Gosh et al./96,97/ diskutierten Ti^{3+}- bzw. Cr^{3+}-Ionen als Lumineszenzzentren. Die Anregung des Elektrons aus der Störstelle in das Leitungsband führt zu einer Umordnung des Gitters in der Umgebung der Störstelle. Damit verbunden ist eine Anhebung des Störstellenniveaus und (oder) eine Absenkung des angeregten Zustands (,der vorher im Leitungsband gelegen hatte und nun in die Bandlücke absinkt). Diese Annäherung der Elektronenterme ist dafür verantwortlich, daß die Energien von Absorption und Emission differieren ('Stokes shift'). Da die Größe des Stokes shifts von dem Grad der Lokalisierung und der Stärke der Elektron-Gitter-Wechselwirkung abhängig sein sollte, kann die

an amorphen Halbleitern auftretende Lumineszenz bei der Energie der halben Bandlücke mit einem starken Stokes shift erklärt werden /98/.

Unterstützt wird dieses Modell von dem Ergebnis, daß die Quantenausbeute der Lumineszenz an amorphen Halbleitern sehr groß werden kann (nahe eins), wenn die Anregung mit einer Energie erfolgt, die im Bereich des Ausläufers der Absorptionskante ("Urbach-Ausläufer",vgl.Kap.4.3) liegt /99/.

In Abb.4.7.II sind die möglichen Mechanismen der Lumineszenz an amorphen Halbleitern dargestellt. Für die beobachteten Prozesse sind also nicht, wie zunächst vermutet, Terme mitten in der Bandlücke Voraussetzung, sondern lediglich lokalisierte Terme in der Nähe der Bandkanten.

Vergleicht man die Peakenergien der Ti-Passivschichten mit den aus Photostrommessungen bestimmten indirekten Bandlücken, ergibt sich ebenfalls der Faktor 1/2.

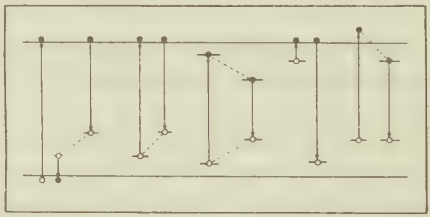


Abb.4.7.II

Mechanismen der Photolumineszenz nach Davis /98/ und Townsend et al. /34/.

Das PL-Spektrum einer 20V-Passivschicht auf Hafnium ist in Abb.4.7.III dargestellt. Auch hier treten zwei Peaks auf, bei 386 und 710 nm. Im Gegensatz zur Ti-Passivschicht kann es sich bei dem 386 nm-Peak nicht um eine Bandkanten-Lumineszenz handeln, da in diesem Bereich kein anodischer Photostrom gefunden werden konnte (vgl.Kap.4.3).

Nach der Implantation von 5% Palladium ergab sich eine Vergrößerung des kurzwelligen Peaks verbunden mit einer Verbreiterung und Verschiebung zu höheren Energien, während die langwellige Lumineszenz bei der gleichen Energie mit etwa 30-facher Intensität auftrat (Abb.4.7.III).

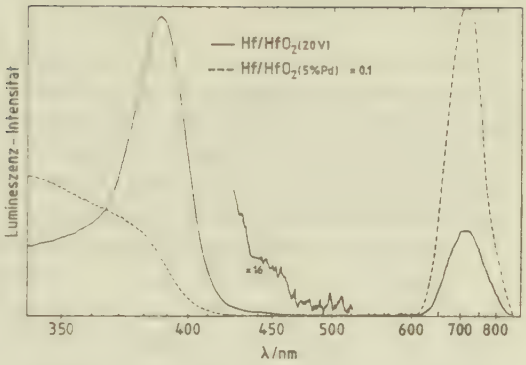


Abb.4.7.III

PL-Spektrum einer 20V-Passivschicht auf Hf und einer Hf/HfO_2(5%Pd)-Elektrode. Anregung: 300 nm ≙ 4.13 eV.

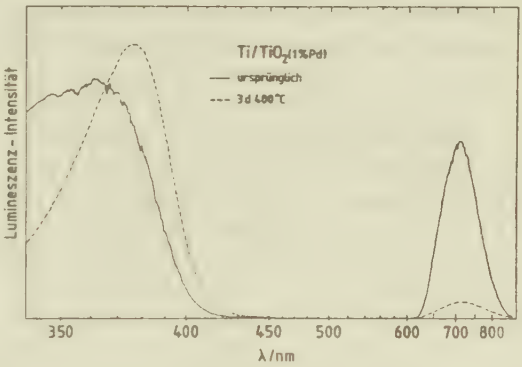


Abb.4.7.IV

PL-Spektren einer Ti/TiO_2(1%Pd)-Elektrode vor und nach dem Tempern. Anregung: 300 nm ≙ 4.13 eV.

Das in Abb.4.7.IV dargestellte PL-Spektrum einer mit 1% Palladium implantierten Ti-Passivschicht ähnelt dem Spektrum B der 18V-Passivschicht. Die kurzwellige Bande ist noch etwas weiter zu höheren Energien verschoben, so daß sich die gelbe Farbe der Schicht mit dem Fehlen der violetten bzw. blauen Lumineszenz erklären läßt. Die durch das Tempern bewirkten Veränderungen zeigen sich ebenfalls im PL-Spektrum. Die zunehmende Symmetrie der kurzwelligen Lumineszenz und die starke Abnahme der langwelligen zeigen eine Zunahme der Kristallinität an. Weiterhin deuten sich eine andere Verteilung der dicht unterhalb des Leitungsbandes liegenden Terme und eine schärfere Bandkante an. Die damit verbundene Verschiebung des kurzwelligen Peaks in den sichtbaren Spektralbereich könnte für die hellblaue Farbe ver-

antwortlich sein.

Während das Tempern die 710 nm-Lumineszenz der mit 1% Xenon implantierten Ti-Passivschicht vollständig löschte, blieb diese im Spektrum der mit 5% Xenon implantierten Hf-Passivschicht zu etwa 50% erhalten. Letztere wies ebenfalls eine Verschiebung der kurzwelligen Bande zu niedrigeren Energien auf, was wiederum die Farbänderung erklären könnte.

Im Fall der Ti-Passivschicht erscheint eine Verminderung der O^{2-}-Leerstellen plausibel. Sollten letztere im Fall der Hf-Passivschichten ebenfalls für die 710 nm-Lumineszenz verantwortlich sein, bedeutete das Ergebnis des Temperns der Hf/HfO_2-(5%Xe)-Elektrode, daß die Leerstellen dort zu etwa 50% erhalten erhalten geblieben wären. Denkbar wäre, daß die im Vergleich zur Ti-Passivschicht 5-fache Menge Xenon ausreichte, die Eindiffusion von Sauerstoff zu behindern.

Die Peak-Energien der Bandkantenlumineszenz der Ti-Passivschichten stimmen in einigen Fällen sehr gut mit den aus Photostrommessungen bestimmten indirekten Bandlücken überein (vgl. Tab.4.3.1). Die "Bandlücke" der mit 5% Pd implantierten Hf-Passivschicht deutet sich in Abb.4.7.III als Schulter bei etwa 430 bis 440 nm an.

M: Molekulargewicht/g·Mol^{-1}, ρ: Dichte/g·cm^{-3}, r: Ionenradius/nm, ΔH_f: Standard-Bildungsenthalpie/kJ·Mol^{-1}, ε_0: Standardpotential/V(SHE), d_0: Dicke der Luftpassivschicht/nm, k: Schichtbildungskoeffizient/nm·V^{-1}, $t_{O^{2-}}$: Überführungszahl, E_g: Bandlücke/eV, ε_{fb}: Flachbandpotential/V(SHE), D: relative DK, N: Donatorkonzentration/cm^{-3}.

****
* zu Tabelle 5.1
****

5 Diskussion

In diesem Kapitel wird versucht, aus den vielen Einzelinformationen ein einheitliches Bild der Passivschichten zu entwerfen.

Zur Übersicht sind in Tabelle 5.1 die elektrochemischen und Festkörperdaten der Passivschichten (oder der entsprechenden stöchiometrischen Oxide), sowie die Daten der implantierten Elektroden zusammengestellt.

Tabelle 5.1

Elektrochemische Daten und Festkörperdaten der untersuchten Passivschichten (bzw. Oxide) und ihre Veränderung durch die Ionenimplantation.

	TiO_2	TiO_2impl.	HfO_2	HfO_2impl.
M	79.9	---	210.49	---
ρ	4.26(Rutil)		9.68	9.68 ?
	3.9(Anatas)	< 3.9 ?		
Struktur	tetragonal	tetragonal ?	monoklin	monoklin ?
$r_{M^{4+}}$	0.068	0.068	0.078	0.078
ΔH_I	912 (Rutil)	---	1136	---
$\varepsilon_0(M/MO_2)$	-0.86	---	-1.51	---
d_0	1.2	---	5.1	---
k	1.4(bis 3V)	< 1.4		
	> 2 (ab 3V)		> 1.7	
$t_{O^{2-}}$			0.95	
Typ	n-Halbleiter	n-Halbleiter	Isolator	Isolator
E_g	3.4-3.5	3.1 (10% Fe)	5.35	2.8 (5% Pd)
		3.2 (1% Xe)		3.6 (5% Xe)
ε_{fb}	-0.1	bis +0.1	0	> +0.2
				-0.5 (5% Xe)
D	9	bis 76	13.8	bis 174
$N/10^{19}$	1	bis 30	< 0.1	

5.1 Präparation

Unter identischen Bedingungen präparierte 20 V-Passivschichten weisen starke Streuungen ihrer Eigenschaften auf:

- Ti: Die Elektrodenkapazität ist auf ± 10%, die Donatorkonzentration auf ± 40% und die Nachpassivierungsladung auf ±100% reproduzierbar.

- Hf: Die Elektrodenkapazität ist auf ± 16% reproduzierbar. Die Farbe der Elektroden ist nicht eindeutig festgelegt, außer Gelb ergab sich vereinzelt auch Aubergine.

Für beide Metalle liegen Anzeichen für eine Streuung der mittleren Schichtdicke (bei konstantem Potential) vor, was unterschiedliche Schichtbildungsraten k auf den verschiedenen Orientierungen der Metall-Kristallite bedeuten könnte.

Möglicherweise übt die immer vorhandenen Textur des gewalzten Metallblechs einen erheblichen Einfluß auf das Oxidwachstum aus. Diese Hypothese muß an den entsprechenden Einkristallflächen überprüft werden.

Die Präparation des gewünschten Rechteckprofils des Dotierungselements bereitet besonders bei der Implantation von Pd in TiO_2 Schwierigkeiten, weil für eine Implantation des oberflächennahen Bereichs relativ kleine, nicht praktikable Energien benötigt werden.

Die Dosisleistung hat offensichtlich einen Einfluß auf das Ausmaß der Strahlenschäden. Eine genaue Zuordnung ist jedoch nur durch eine systematische Variation der Dosisleistung möglich.

5.2 Methoden

Zur Aufstellung eines Bandschemas für die implantierten Passivschichten auf Titan und Hafnium ist zunächst die Messung des Photostroms wichtig. Aus dessen Wellenlängenabhängigkeit ergibt sich näherungsweise die Absorptionskante des untersuchten Materials und somit die Bandlücke E_g.

Die Abhängigkeit des Photostroms vom Elektrodenpotential gibt als erstes einen Anhalt für das Flachbandpotential; denn Elektron und Loch müssen erst mit Hilfe eines elektrischen Feldes räumlich getrennt werden, um einen Strom zu erzeugen. Von der Verbiegung der Bänder wird eindeutig bestimmt, in welche Richtung dieser Photostrom fließt. Voraussetzung dafür ist natürlich eine Anregung von Band zu Band.

Der Anstieg des anodischen Photostroms gibt Aufschluß über Rekombinationsprozesse in der Passivschicht und damit auch über den Grad der Kristallinität. Zusätzlich ist eine Klärung des Leitungsmechanismus der angeregten Elektronen möglich.

Der entscheidende Unterschied zum Dunkelstrom besteht darin, daß beim Photostrom ein Defektelektron beteiligt ist, das für Rekombinationsprozesse zur Verfügung steht. Während die Anregung des Dunkelprozesses bereits mit einer Durchtrittsreaktion (also Stromfluß) verbunden ist, muß nach dem Photoprozeß erst noch der isoenergetische Transfer stattfinden.

Durch Variation des Elektrodenpotentials bei der Photostrommessung wird im Gegensatz zur Redoxstrommessung nicht die Überspannung verändert, da diese durch das sich ausbildende Quasi-Fermi-Niveau der Defektelektronen (vgl.Abb.4.4.I) festgelegt ist. Abb.5.2.I zeigt im Vergleich die Sauerstoffentwicklung und den anodischen Photostrom an einer mit 10% Fe implantierten Ti-Passivschicht. Bei hohen Potentialen gleichen sich die Stromdichten an, die Überspannungen sind gleich.

Mit Hilfe der Messung des Photostroms wird es möglich, den Transport der Elektronen in der Schicht zu erfassen, falls die-

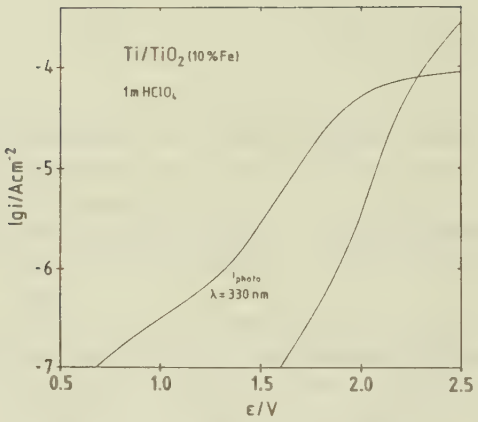


Abb.5.2.I

Tafel-Auftragung der Sauerstoffentwicklung und des anodischen Photostroms an einer Ti/TiO_2-(10%Fe)-Elektrode.

ser die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt. Umgekehrt kann der ET nur dann der Tafel-Beziehung gehorchen, wenn der Weitertransport der durch die Doppelschicht getretenen Elektronen schnell erfolgt. Aus der Tafel-Gleichung folgt $\lg i \propto \varepsilon$ und aus dem Poole-Frenkel-Effekt angenähert $\lg i \propto \sqrt{\varepsilon}$ bzw. $\lg i \propto \sqrt[4]{\varepsilon}$ für HfO_2 bzw. TiO_2. Es sollte demnach möglich sein, zu entscheiden, welcher Teilschritt der geschwindigkeitsbestimmende ist.

Während die Tafel-Auftragungen leicht gekrümmte Kurven ergeben (vgl.Abb.3.4.II-IV), ergeben sich in der Poole-Frenkel-Auftragung bei sinkendem Elektrodenpotential die in Abb.5.2.II dargestellten Geraden. Für den anodischen ET scheint also der Transport in der Schicht der langsamste Schritt zu sein.

Aus Gl.(4.4.4) ergibt sich die Möglichkeit, die Dielektrizitätskonstante D der Passivschichten zu bestimmen, da sie im Poole-Frenkel-Koeffizient β als einzige unbekannte Größe enthalten ist:

$$D = e^3/\pi D_0 \beta^2 \qquad (5.1)$$

Aus Gl.(4.4.4) folgt

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + \frac{\beta}{2.3kT} \sqrt{E'} \qquad (5.2)$$

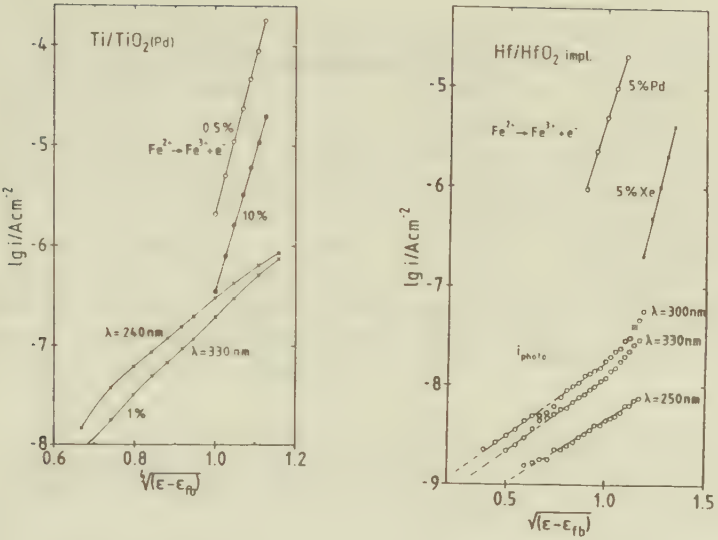


Abb.5.2.II

Vergleich der Poole-Frenkel-Auftragungen für die Fe^{2+}-Oxidation und den anodischen Photostrom.

links: Ti/TiO_2(1%Pd), $\sqrt{\varepsilon-\varepsilon_{fb}}$ ist als proportional zur Feldstärke in der RRS angenommen worden.

rechts: Hf/HfO_2(5%Pd), $\varepsilon-\varepsilon_{fb}$ ist proportional zur Feldstärke im Oxid.

Aus der Steigung der Poole-Frenkel-Auftragung in Abb.4.4.IX ergeben sich die in Tabelle 5.2 zusammengestellten Werte von D.

Tabelle 5.2

Dielektrizitätskonstante D aus der Poole-Frenkel-Auftragung

Elektrode	HfO_2	HfO_2	HfO_2	HfO_2	TiO_2	TiO_2
%	1	5	10	5	--	1
Element	Pd	Pd	Pd	Xe	--	Pd
D	?	46/16	17	22	8.3(7.2)	13.4

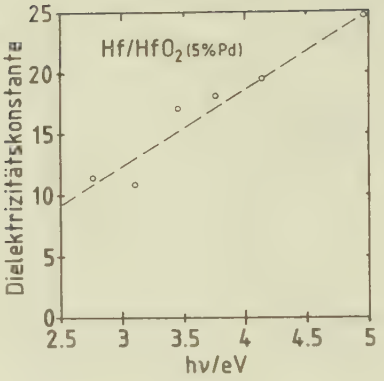


Abb.5.2.III

Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einer Hf/HfO_2(5%Pd)-Elektrode von der Photonenergie.

Für verschiedene Photonenergien (Vgl.Abb.4.4.X) ergibt sich die in Abb.5.2.III dargestellte Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einer implantierten Hf-Passivschicht.

Die mittlere Feldstärke in der Raumladungsrandschicht der Ti-Passivschichten ergibt sich nach Gl.(4.4.5) zu

$$E' = C\sqrt{\varepsilon-\varepsilon_{fb}}/W_0 \qquad (5.3)$$

Da in W wiederum D enthalten ist (Gl.(4.4.2)), ist also die mittlere Feldstärke selbst von D abhängig:

$$E' = C\,\frac{\sqrt{\varepsilon-\varepsilon_{fb}}}{\sqrt{(2DD_0/eN)}} \qquad (5.4)$$

In Gl.(5.4) ist als weitere Unbekannte N enthalten. Für TiO_2 kann das Produkt DN aus der Schottky-Mott-Auftragung ermittelt werden, D wurde zunächst aus der Kapazität bei hohen Potentialen (die Raumladungsrandschicht erstrecke sich dann durch die gesamte Passivschicht) abgeschätzt. Mit den Werten aus Tabelle 3.3.2 ist eine Bestimmung von D aus der Poole-Frenkel-Auftragung möglich, indem die Berechnung wiederholt wird, bis sich ein konsistenter Wert ergibt.

Beim Vergleich mit Tabelle 3.3.1 fällt auf, daß das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten nach und vor der Implantation aus dem Verhältnis der Kapazitäten deutlich größer ist.

Eine einfache Überprüfung der gefundenen Linearität in Abb. 5.2.II auf die Anwendbarkeit des Poole-Frenkel-Effekts ist durch die Bestimmung der DK nach Gl.(5.2) möglich. Zunächst zeigt schon der Vergleich mit dem Photostrom in Abb.5.2.II, daß sich für die Fe^{2+}-Oxidation eine wesentlich stärkere Abhängigkeit von der Feldstärke ergibt. Entsprechend ergäbe sich z.B. für die mit Xenon implantierte Hf-Passivschicht eine DK von nur 0.59 im Gegensatz zu 22. Der unsinnige Wert von 0.59 zeigt, daß die für die Fe^{2+}-Oxidation gefundene Linearität nicht in einfacher Weise mit dem Poole-Frenkel-Mechanismus erklärt werden kann, zumal die für dieselbe Reaktion gefundenen Aktivierungsenergien eher einen Tunnelprozeß nahelegen.

Daß der Poole-Frenkel-Effekt für den Photostrom gilt, hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß das angeregte Elektron eben nicht die gleichen Bedingungen vorfindet, wie ein Elektron, das aus einem Redoxterm an dieselbe Stelle gelangt ist. Wie im Kap. 4.7 "Photolumineszenz" diskutiert, tritt eine Relaxation des Gitters in der Umgebung des absorbierenden Ions ein. Der neu besetzte Term sinkt dadurch weiter in die Bandlücke. Dort ist die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozeß viel geringer. Zur Rückkehr in das Leitungsband (oder Tunnelband) ist eine erneute thermische Aktivierung,die jetzt durch den Poole-Frenkel-Effekt beschleunigt wird, nötig. Die geringen Quantenausbeuten der ungetemperten (implantierten) Passivschichten sind mit entsprechend hohen PL-Ausbeuten verknüpft.

5.3 Optische Eigenschaften und Kristallinität der Passivschichten

Die Inhomogenität der Farbe der Passivschichten legt die Vermutung nahe, daß die Passivschichten selbst inhomogen seien. Die sich offensichtlich abzeichnenden Korngrenzen müssen aber in den meisten Fällen dem unterliegenden Metall zugeordnet werden, da weder im Elektronenmikroskop noch bei Dunkelfeldbe-

leuchtung Korngrenzen zu erkennen waren. Für alle (ursprünglichen und implantierten) Ti- und fast alle Hf-Passivschichten ergibt sich folglich das Bild einer glatten Oberfläche. Diese Aussage kann jedoch nicht von vornherein auf die Oberfläche des Metalls übertragen werden, da das Licht bei der Dunkelfeldbeleuchtung vollständig an der Oberfläche reflektiert wird.

Dennoch muß auch die Metalloberfläche glatt sein; denn es erscheint unwahrscheinlich, daß bei von Kristallit zu Kristallit verschiedener Oxidbildungsgeschwindigkeit zufällig eine glatte Oberfläche entsteht, sodaß sich der in Abb.5.3.Ia dargestellte Schnitt durch die Elektrode ergibt.

Aus diesem Bild ergibt sich zwangsläufig, daß die Farbe der Elektroden keine unmittelbare Folge der Dicke der Passivschicht sein kann. Butler /100/ vermutet, daß unterschiedliche Konzentrationen von Donatoren oder 'traps' für die gefundene Mosaikstruktur von Ti-Passivschichten verantwortlich sind.

Das metallische Aussehen der Elektroden spricht außerdem dafür, daß es sich bei den Passivschichten um (durchsichtige) Gläser handelt.

Das Temperexperiment bei 400°C ergab ein unverändert metallisches Aussehen der Elektroden; bei Dunkelfeldbeleuchtung traten einzelne Körner schon deutlicher hervor, die Elektroden erschienen noch immer sehr dunkel. Auf einigen Metall-Kristalliten hat die Kristallisation der Passivschicht eingesetzt, was zu einer Aufrauhung der Oberfläche führt (Abb.5.3.Ib).

* ** *** **** *** ** *

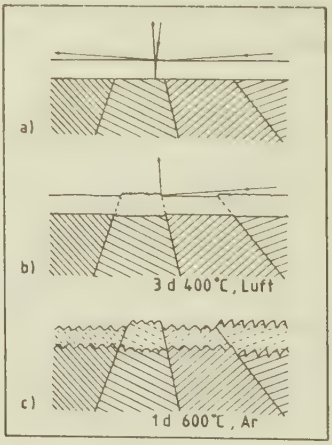


Abb.5.3.I

Schnitt durch die passivierte Elektrode

Nach dem Tempern bis 600°C war der metallische Glanz deutlich matter geworden. Die Dunkelfeldbilder gleichen jetzt den Hellfeldbildern, die Elektroden erscheinen auch bei Dunkelfeldbeleuchtung hell, d.h. die Oberfläche der Passivschichten ist nicht länger glatt, die Kristallisation ist weiter fortgeschritten (Abb.5.3.Ic).

Unter dem Gesichtspunkt der Strahlenschäden erscheinen einige Ergebnisse wieder sinnvoll, die zunächst nicht richtig in das Bild paßten.

Das Verhältnis der DK von implantierter zu ursprünglicher Passivschicht zeigt für Titan bei 0.5 bis 1% Pd bereits eine Sättigung, für Hafnium tritt eine Sättigung erst oberhalb von 5% Pd auf (Abb.3.3.IV).

Nimmt man an, daß die DK mit den Störungen in der Schicht zunimmt, bedeutete das, daß durch die Implantation von ca. 0.5% Pd in passives Titan bereits die gesamte Schicht gestört ist. Daraus folgt ein gestörter (stabil amorpher) Bereich pro implantiertes Ion, der das Volumen von ca. 150 Ionen umfaßt.

Für Hafnium bedeutete das ein erheblich geringeres "Störvolumen" von nur ca. 15 Ionen.

Für die Ausdehnung des Störvolumens ist in erster Näherung das Verhältnis der Energie des Ions zur Bindungsenergie des Festkörpers entscheidend (vgl. Gl.(1.3.3)), wenn unter "Störvolumen" der amorphisierte Bereich (vgl. Abb.1.3.II) verstanden wird.

Zur Herstellung eines angenäherten Rechteckprofils wurden Ionen mit drei oder vier verschiedenen Energien von 15 bis 220 keV verwandt, so daß das Störvolumen an der Oberfläche nur 10% des Störvolumens an der Phasengrenze Metall/Oxid beträgt.

Da die Bindungsenergien der beiden Oxide ähnlich sind, und auch die Ionen vergleichbare Energien hatten, spielt vielleicht das Verhältnis der Massen von Target und Ion eine entscheidende Rolle. Dieses beträgt für die Kombination

Pd:Ti	Pd:Hf	Fe:Ti	Xe:Ti	Xe:Hf
2.2	0.6	1.2	2.7	0.7 .

Der Unterschied zwischen den Pd-implantierten Ti- und Hf-Passivschichten findet hier seine Entsprechung.

Weiterhin interessant ist der Wert für Fe:Ti, denn hier trat eine Sättigung (wenn überhaupt) erst oberhalb von 1% Fe auf. In diesem Fall wurden aber auch Ionen geringerer Energie verwandt.

Die ähnlichen Werte für Pd:Hf und Xe:Hf lassen ähnliche Störvolumina erwarten und damit auch die gleiche Sättigungskonzentration. Abb.3.3.IV zeigt jedoch, daß die relative DK-Erhöhung durch die Implantation von Xe geringer ist als von Pd*. Die Schlußfolgerung aus diesem Ergebnis kann nur sein, daß zumindest im Fall der Hf-Passivschichten das Implantat selbst zur Erhöhung der DK beiträgt.

Das bedeutet für die Interpretation der Abb.3.3.IV, daß der Beitrag des Störvolumens in der Hf-Passivschicht stetig steigt (mindestens bis $c_{imp} = 5\%$) und ab 5% der Einfluß des Implantats überwiegt.

Parallele Sättigungseffekte zeigten sich auch im ET. In Abb. 3.4.III sind die Ströme der Fe^{2+}-Oxidation an Ti-Passivschichten mit $\geq 0.5\%$ Pd unter Berücksichtigung der Reproduzierbarkeit gleich. Bei den Hf-Passivschichten ergibt sich die Sättigung des kathodischen und anodischen Redoxstroms bei 5% Pd (Abb.3.4. IV). Die Xe-implantierte Elektrode paßt sich recht gut ein, die Werte liegen (wie bei der DK-Erhöhung) zwischen den Werten von 1 und 5% Pd.

Die Photoströme vor und nach der Implantation lassen sich nur bei den Hf-Passivschichten quantitativ miteinander vergleichen. Auch hier deutet sich bei 5% Pd eine Sättigung an.

Die offensichtliche Kristallisation der Passivschichten durch das Tempern, die sich

- in den mikroskopischen Bildern
- in den Photoströmen und
- in der Photolumineszenz zeigte,

---

* Da nur eine Xe-implantierte Passivschicht untersucht wurde, muß dieses Ergebnis noch auf seine Reproduzierbarkeit überprüft werden.

spricht dafür, daß die Passivschichten zunächst in amorpher Form vorgelegen haben.

Amorphe Festkörper werden in zwei Gruppen unterteilt:

- Gläser und
- amorphe Filme ,

wobei Gläser durch Abschrecken aus der Schmelze und amorphe Filme durch Aufdampfen im Vakuum auf ein gekühltes Substrat (zur Verhinderung der Kristallisation) hergestellt werden. Die Bindungslängen in Gläsern weichen nur um maximal 1% von denen in Kristallen ab, die Fernordnung fehlt wegen der stark abweichenden Bindungswinkel. In amorphen Filmen weichen sowohl die Bindungslängen als auch die -winkel stark von den Werten im kristallinen Festkörper ab /101,102/.

Fritzsche stellt folgende Energieschemata gegenüber, um die gefundenen Unterschiede zu verdeutlichen (Abb.5.3.II):

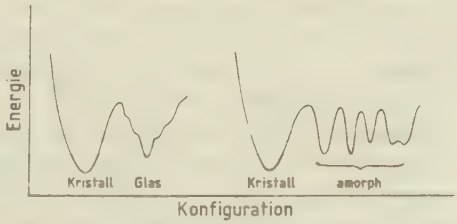
Für ein Glas gibt es nur eine Konfiguration kleinster Energie. Es sind nur geringe Aktivierungsenergien nötig, um das Glas von einer Konfiguration höherer Energie in diese Konfiguration zu überführen. Eine Kristallisation erfordert dagegen eine sehr viel größere Aktivierungsenergie.

Amorphe Filme weisen je nach Präparation unterschiedliche Konfigurationen auf. Moderates Tempern kann eine amorphe Konfiguration nicht in eine andere umwandeln, eine Umwandlung führt immer in den kristallinen Zustand.

Aus verschiedenen Gläsern einer Substanz läßt sich durch Tempern ein Glas herstellen, verschiedene amorphe Filme bleiben solange verschieden, bis sie in den kristallinen Zustand überführt werden.

Abb.5.3.II

Energie eines amorphen Festkörpers als Funktion seiner Konfiguration.



Nach Phillips /103/ lassen sich die nichtkristallinen Halbleiter und Isolatoren in

- 'overconstrained' amorph $3 < m < 4$
- glasartig $2 < m < 3$
- 'undercrosslinked' amorph $m < 2$ einteilen. Die

mittlere kovalente Koordinationszahl m einer Verbindung A_xB_{1-x} errechnet sich aus den Koordinationszahlen n_{co} ($\hat{=}$ Wertigkeit) der einzelnen Elemente:

$$m = x\, n_{co}^{A} + (1-x)\, n_{co}^{B} \quad . \tag{5.5}$$

Der optimale Ausgleich der Spannungen durch die Entropie ergibt sich nach diesem Modell für m = 2.45, d.h. für die glasartigen Substanzen.

Für A(IV)B(VI)$_2$-Verbindungen wie TiO_2 und HfO_2 ergibt sich m = 2.67, d.h. es sollte sich um glasartige Substanzen handeln.

Die Herstellung eines porösen TiO_2-Glases wird von Kruczynski et al. /104/ beschrieben. Durch Tempern bei 350 °C wurde eine Umwandlung in Anatas bewirkt, das eine Bandlücke von 3.2 eV aufweist /104,105/.

Von amorphen Filmen wird berichtet, die Bandlücke sei größer als 3.2 eV /100;Zit.5/.

Hier zeichnet sich eine interessante Parallele ab. Die implantierten Ti-Passivschichten hatten Bandlücken von mehr als 3.2 eV (vgl. Tab.4.3.1). Nach dem Tempern bei 400 °C ergab sich außer der Angleichung der Photostromspektren eine Verringerung der Bandlücke auf etwa 3.2 eV. Durch das Tempern bei 600 °C verringerte sich die Bandlücke nochmals, auf 2.9 eV.

Frühere Temperversuche mit TiO_2/Fe_2O_3-Gemischen zeigten, daß durch ein Tempern bei 600 °C in Ar aus röntgenamorphen Schichten mikrokristalliner Rutil gebildet werden kann /4/. Die hier gefundene Bandlücke ist etwas kleiner als allgemein für Rutil angegeben wird (3eV). Das hat möglicherweise seine Ursache in der geringen Schichtdicke der Passivschichten: bei 600°C ist eine Diffusion von Ti in das darüberliegende Oxid möglich. Während im Fall der TiO_2/Fe_2O_3-Gemische von den etwa 1 µm dicken Sprüh-

schichten nur eine relativ dünne Grenzschicht auf diese Art dotiert werden konnte, könnten die Passivschichten in ihrer gesamten Dicke dotiert worden sein. Die eindiffundierten Ti-Atome würden als Donatoren dicht unterhalb des Leitungsbandes ein Störband ausbilden und auf diese Weise virtuell die Bandlücke vermindern.

Nimmt man an, daß sich durch das Tempern zunächst Anatas und dann Rutil gebildet hat, so muß vor allem die Anatas-Modifikation von TiO_2 weiterhin gestört sein; denn die Potentialabhängigkeit des Photostroms ist noch weit von der idealen Abhängigkeit (keine Rekombination in der RRS, vgl. Kap.4.4) entfernt. Eine weitere Annäherung an den Idealfall wurde durch das Tempern bei 600°C erreicht. Dennoch beträgt die Abweichung des durch Extrapolation der i_{ph}^2 / ε-Auftragung bestimmten Flachbandpotentials von dem offensichtlichen Flachbandpotential (bei dem der Photostrom das Vorzeichen wechselt) etwa + 0.25 V.

5.4 Reaktionen der ionenimplantierten Passivschichten

Die Reaktionen der ionenimplantierten Passivschichten haben einerseits ihre Ursache in der chemischen Veränderung (Reduktion/Oxidation des Implantats), andererseits in Veränderungen der Kristallstruktur.

Im Hinblick auf die Zuordnung der gefundenen Effekte ist die Xe-implantierte Ti-Passivschicht besonders interessant. Nimmt man an, daß Xenon nicht als Donator in Erscheinung treten kann, muß die Erhöhung der Donatorkonzentration in diesem Fall ausschließlich von strukturellen Veränderungen hervorgerufen sein.

Zu dem Störvolumen kommt eventuell noch die schlechte Löslichkeit des Ions im Wirtsgitter hinzu.

Im unterstöchiometrischen TiO_2 gleichen Ti^{3+}-Ionen den Sauerstoffunterschuß aus (Rkt.(4)). Durch die Implantation von 1% Pd werden weniger als 10^{15} Atome von der Oberfläche abgetragen, da der Sputterkoeffizient kleiner als 0.5 ist /106/.

Denkbar wäre, daß sich durch bevorzugtes Sputtern von Sauerstoff ein Sauerstoffdefizit von 10^{13} Atomen $\hat{=}$ $2 \cdot 10^{13}$ Atomen/cm^2

ergibt. Dies entspricht einer Donatorkonzentration von etwa $8 \cdot 10^{18}/cm^3$. Die gleiche Überlegung dürfte für die Implantation von Xenon gelten.

Zusätzlich besteht natürlich die Möglichkeit, daß Sauerstoff-Ionen auf Zwischengitterplätzen (im Störvolumen) zwei Elektronen abgeben, um dann besser in diese zu passen:

$$O_i^{2-} \rightleftharpoons O_i^0 + 2e^- (LB)$$

$$V^{\cdot\cdot} + O_i^{2-} \rightleftharpoons O_i^0 + V^{\times}$$

Die Sauerstoffleerstellen wirken dann ebenfalls als Donatoren.

Das Absinken der Donatorkonzentration durch die Nachpassivierung ließe sich somit als irreversible Oxidation der Donatoren, verbunden mit einer Auffüllung der Leerstellen aus dem Wasser nach Rkt.(13) beschreiben.

Zur Überprüfung dieser Hypothese kann die gemessene Ladungsmenge mit der Abnahme der Donatorkonzentration (aus der Schottky-Mott-Auftragung) verglichen werden. In Tabelle 5.3 sind die entsprechenden Werte gegenübergestellt. Der aus der Ladung bestimmte Werte ist für die Ti/TiO_2(1%Fe)-Elektrode etwas kleiner, für die beiden anderen Elektroden 2- bzw. 4-mal größer. Diese

Tabelle 5.3

ΔN aus der Schottky-Mott-Auftragung im Vergleich zu $\Delta N'$, berechnet aus der Nachpassivierungsladung mit der Annahme, daß die gesamte gemessene Ladung für die Oxidation der Donatoren aufgebracht wurde.

TiO_2	(1% Pd)	(1% Fe)	(1% Xe)
$\Delta N/10^{20}$	7.6	2.3	17
$\Delta N'/10^{20}$	28	1.7	40
$\Delta N'/\Delta N$	3.67	0.73	2.40

Werte erscheinen durchaus sinnvoll, denn bei der Fe-implantierten Elektrode ist wegen der geringsten Störung auch mit der geringsten Beteiligung von Nebenreaktionen zu rechnen.

Sicherlich spielt die Größe aller beteiligten Spezies eine wichtige Rolle. In Tabelle 5.4 sind die Radien der betreffenden Ionen und Atome ausammengestellt. Es fällt auf, daß die Kationen in 2 Gruppen aufgeteilt werden können, r = 0.066 ± 0.002 nm und r = 0.078 ± 0.002 nm. In TiO_2 kann das Ti^{4+}-Ion sehr gut durch das Fe^{3+}- oder Pd^{4+}-Ion ersetzt werden, in HfO_2 das grössere Hf^{4+}-Ion zusätzlich durch das Fe^{2+}- oder Pd^{2+}-Ion. Das große Xe-Atom paßt sicherlich nicht auf einen Kationen-Gitterplatz; es könnte eher ein O^{2-}-Ion ersetzen. Dies wäre dann mit erheblichen Gitterverzerrungen verbunden.

Ein Hinweis auf derartige Verzerrungen könnte die Ce^{4+}-Reduktion an der Xe-implantierten Hf-Passivschicht sein. Durch das Tempern bei 400°C verringerte sich zwar die Stromdichte, blieb aber noch über den Werten der ursprünglichen Passivschicht. Gleichzeitig sank aber die Kapazität auf weniger als die Hälfte. Möglicherweise hat eine Re-Kristallisation stattgefunden, die zu einer kleineren DK führte. Durch die verbleibende Verzerrung des Gitters würden von den verschiedenen Störtermen (vgl.Abb.0.II) nur die Elektronenterme diskreter Energie in der Bandlücke übrig bleiben. Solange die Xenon-Atome nicht aus dem Festkörper entweichen, bleiben diese Terme als Resonzzentren für einen Tunnelprozeß erhalten. Dadurch bleibt ein Rest an Leitfähigkeitserhöhung bestehen.

Tabelle 5.4
Ionen- bzw. Atomradien der Passivschichtbestandteile in nm
/107/;*/108/

Ti^{4+} 0.068	Ti^{3+} 0.076	O^{2-} 0.140
	Hf^{4+} 0.078	0.132*
Pd^{4+} 0.065	Pd^{2+} 0.080	Xe 0.218*
Fe^{3+} 0.064	Fe^{2+} 0.080	

In diesem Zusammenhang ist der Ladungszustand des Xenons von Bedeutung, denn ein Xe-Kation läßt sich bestimmt besser in ein Kristallgitter einfügen als das Atom. In Tabelle 5.5 sind daher die Ionisierungsenergien von Xe denen der anderen beteiligten Elemente gegenübergestellt.

Obwohl die Werte für Xenon relativ groß sind, erscheint eine

Tabelle 5.5
Ionisierungsenergien der beteiligten Elemente in eV /29/

	I	II	III	IV
Ti	6.82	13.57	27.47	43.24
Hf	7	14.9	23.2	33.3
Pd	8.33	19.42	32.92	
Fe	7.87	16.18	30.64	56.8
Xe	12.13	21.2	31.3	42

Stabilisierung eines Xe-Kations durch ein Gitter durchaus möglich. Immerhin sind von Xenon stabile Verbindungen mit Sauerstoff und/oder Fluor bekannt. Im festen XeO_3 liegen isolierte XeO_3-Einheiten vor, die pyramidal aufgebaut sind und einen Xe-O-Abstand von 0.176 nm aufweisen. Dieser Abstand ist sogar kleiner als der Ti-O-Abstand im Anatas, 0.191 bis 0.195 nm, und der Hf-O-Abstand im monoklinen HfO_2, 0.204 bis 0.226 nm /109/.

5.5 Bandstruktur-Modell der Passivschichten

Durch die Untersuchung verschiedener ET-Reaktionen ergibt sich ein Bild der Verteilung der Elektronenterme in der Bandlücke. Für eine mit 5% Pd implantierte Hf-Passivschicht ist über einen Potentialbereich von -0.5 bis ca. +2 V(SHE) ein ET meßbar (Abb.5.5.I). Da an der ursprünglichen Passivschicht kein ET meßbar ist, folgt daraus, daß (vorausgesetzt der ET findet bei konstanter Energie statt) in einem Energiebereich von etwa 2.5 eV Terme in der Bandlücke vorhanden sind.

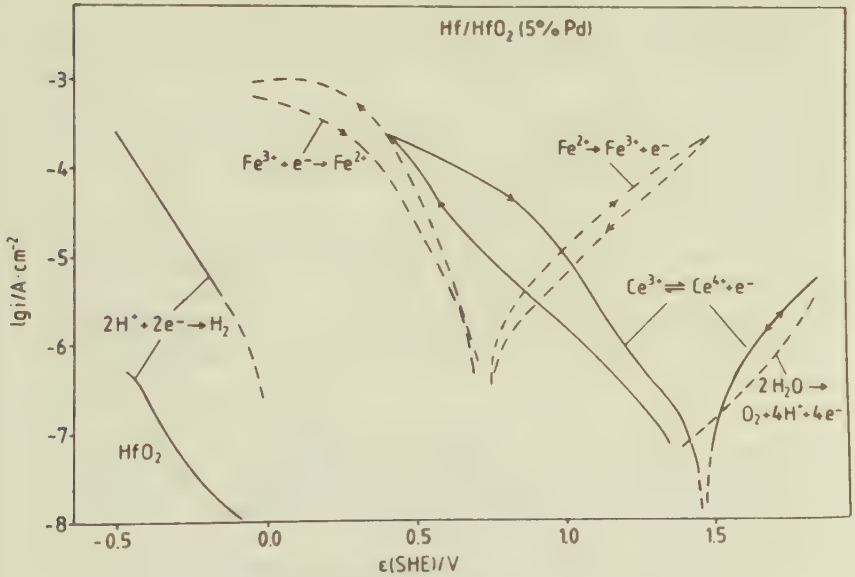


Abb.5.5.I Zusammenstellung der Tafel-Auftragungen verschiedener ET-Reaktionen an einer Hf/HfO_2(5%Pd)-Elektrode.

Für die implantierten Ti-Passivschichten ergibt sich ein ähnliches Bild. Allerdings konnte an ihnen keine Ce^{3+}-Oxidation

gemessen werden, so daß die Verteilung der Terme nicht so weit in die Bandlücke hineinreichen sollte. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß als Folge der hohen Donatorkonzentration die RRS so klein sein kann (starke Bandverbiegung), daß die Tunnelstrecken zu den Donatortermen selbst bei hohen Elektrodenpotentialen relativ klein bleiben (vgl.Abb.5.5.II).

Die sehr kleinen Aktivierungsenergien des anodischen ET sprechen dafür, daß Tunnelprozesse (möglicherweise über mehrere Resonanzzentren) eine dominierende Rolle spielen.

Für die Aufstellung der Bändermodelle sind folgende Aspekte entscheidend:

1) Die Elektrodenkapazitäten werden durch die Ionenimplantation zwar erhöht, die Charakteristik der Potentialabhängigkeit bleibt aber erhalten.
   In der Tafel-Auftragung der Fe^{3+}-Reduktion deutet sich bei den Ti-Passivschichten das Leitungsband an, bei den Hf-Passivschichten dagegen nicht.
   Daraus folgt, daß das Fermi-Niveau der Ti-Elektroden dicht unterhalb, das der Hf-Elektroden weit unterhalb des Leitungsbandes liegt.
   Damit läßt sich auch der Faktor 100 in den Quantenausbeuten erklären; denn HfO_2 bleibt trotz Ionenimplantation ein Isolator, folglich existiert dort keine RRS.
   In der RRS des TiO_2 ist aber die Trennung von Elektron und Defekt-Elektron effektiver, da hier sehr hohe Feldstärken ($E' \geq 10^7$ V/cm) herrschen. Hinzu kommt, daß in der RRS auch ein Großteil des Lichts absorbiert wird (vgl.Abb.4.1.II).
2) Beide Systeme ergeben vergleichbare Redoxströme.
   Das bedeutet, daß beide Passivschichten ähnliche Termdichten bei derselben Energie (bezogen auf die Fermi-Energie) aufweisen.
   Hier tritt allerdings eine Komplikation auf: Wie schon in der Einleitung erwähnt, muß besonders bei großen Bandlücken damit gerechnet werden, daß sich das elektronische Gleichgewicht nicht einstellen kann. Dann ist das Fermi-Niveau nicht mehr unabhängig vom Ort, sondern steigt zur Oberflä-

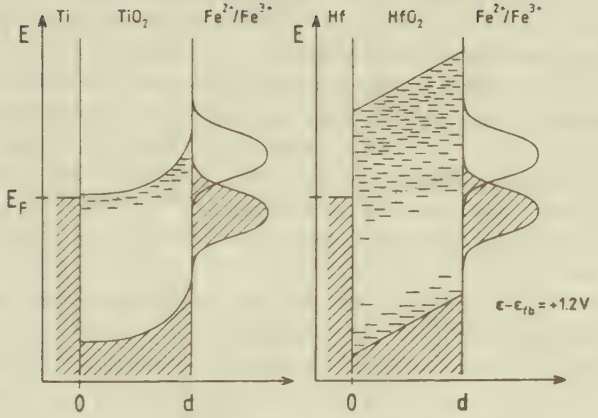


Abb.5.5.II Bandstruktur der implantierten Passivschichten; links: Ti, rechts: Hf.

che hin an. Dieser Aspekt ist in Abb.5.5.II für die Hf-Elektrode angedeutet.
Folglich ändert sich die Fermi-Energie an der Oberfläche nicht in dem Maße wie das Elektrodenpotential; die Potential-Achse erfährt eine Dehnung, die sich als Krümmung der Tafel-"Geraden" äußert.
Bei den Hf/HfO_2(5%Pd)-Elektroden kann allerdings davon ausgegangen werden, daß das elektronische Gleichgewicht eingestellt ist, da sich das Gleichgewichtspotential des Redoxsystems Ce^{3+}/Ce^{4+} schnell einstellt (Abb.5.5.I).

3) Die implantierten Ti-Passivschichten weisen indirekte Bandlücken von 3.1 eV und mehr auf, die implantierten Hf-Passivschichten Bandlücken von 2.8 eV und mehr.
Im Gegensatz dazu erstreckt sich die Gültigkeit des Poole-Frenkel-Mechanismus bei beiden Systemen bis ca. 5 eV.
Das bedeutet anscheinend, daß sich im Leitungsband (und eventuell) auch im Valenzband) des TiO_2 lokalisierte Terme befinden, die durch das Tempern bei 400 °C delokalisiert werden.

4) Beide Systeme zeigen die gleiche Photolumineszenz-Bande bei 710 nm. Durch das Tempern bei 400°C wird diese bei den Ti-Passivschichten (fast) gelöscht.
Im Fall der Hf/HfO_2(5%Xe)-Elektrode bleibt die Bande jedoch erhalten. Da sie durch Licht von 4.1 eV angeregt wurde, müssen im HfO_2 auf dieser Höhe Terme in der Bandlücke vorhanden sein. Das Xenon fixiert und verstärkt offensichtlich eine Gitterstörung, die auch schon bei der ursprünglichen Passivschicht vorhanden war.

In Abb.5.5.III sind schließlich die aus diesen Überlegungen resultierenden Termdichteverteilungen dargestellt.

Die Implantation von Pd, Fe oder Xe in Ti/TiO_2 ergibt zusätzliche Terme dicht unterhalb der Leitungsbandkante. Dabei muß die Frage offen bleiben, ob diese ein primärer oder sekundärer Implantationseffekt sind. Im ersten Fall würde das implantierte Ion als Donator wirken, im zweiten Fall wäre die Bildung einer neuen Elementarzelle durch den Einbau des Ions möglich.

Durch die Amorphisierung (Verzerrung der Nahordnung) verliert die Bandkante an Schärfe, der Urbach-Ausläufer wird stärker ausgeprägt. Eine Lokalisierung ist jedoch nur dann zu erwarten, wenn die Terme vorher delokalisiert waren. Da bereits die ursprünglichen Passivschichten die typischen Eigen-

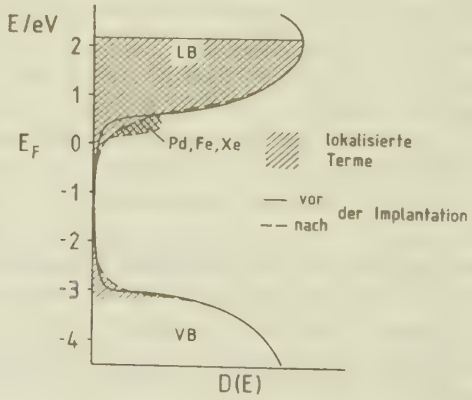


Abb.5.5.III

Termdichteverteilung in den Ti-Passivschichten.

schaften amorpher Halbleiter zeigten, besteht hier anscheinend ein Widerspruch.

Die starke Inhomogenität der Elektroden (vgl.Abb.4.7.I) spricht für ein Nebeneinander von (mikro-)kristallinen und amorphen Bereichen bei den ursprünglichen Passivschichten.

Abb.5.5.IV zeigt die Verteilung nach dem Tempern bei 400°C. Die lokalisierten Terme liegen jetzt fast vollständig im Leitungsband. Ein kleiner Ausläufer von Pd- bzw. Fe-Termen reicht in die Bandlücke und bewirkt, daß bei diesen Elektroden der Urbach-Ausläufer unverändert bleibt. Obwohl in der Schicht weiterhin Xe enthalten ist, hat es keinen Einfluß mehr auf die Eigenschaften der Elektrode (Einbau als Xe^{6+}?).

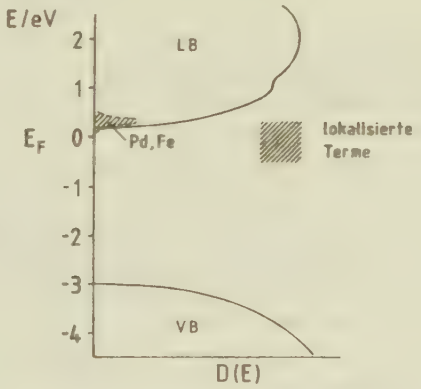


Abb.5.5.IV

Termdichteverteilung in den getemperten Ti-Passivschichten.

Die in Abb.5.5.V dargestellte Verteilung der Elektronenterme in den implantierten Hf-Passivschichten zeigt ein ungewöhnliches Merkmal: im oberen Viertel der Bandlücke sind Terme vorhanden, die bereits in der ursprünglichen Passivschicht vorhanden waren.

Da trotz der hohen Termdichte (starke PL-Bande bei 710 nm!) keine Redoxströme gemessen werden konnten, müssen diese Terme auf ein kleines Energie-Intervall beschränkt sein, wodurch die Tunnelstrecken sehr groß bleiben. Durch die Amorphisierung entstehen zwischen diesen Termen und dem Leitungsband neue Terme, die zu erheblichen Verkürzungen der Tunnelstrecken führen.

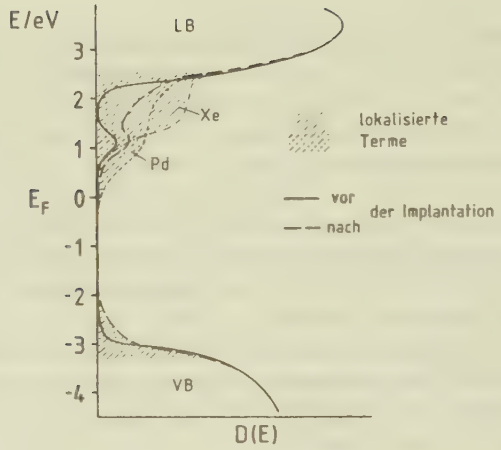


Abb.5.5.V

Termdichteverteilung in den Hf-Passivschichten.

5.6 Bedeutung für die Praxis

Wie schon in der Einleitung erwähnt, kann die Ionenimplantation neben der Halbleiter-Fertigung in solchen Fällen praktische Bedeutung haben, wenn eine Oberflächendotierung mit teuren Elementen erforderlich ist oder eine spezielle Legierung nicht auf andere Weise hergestellt werden kann.

Die Implantation von Passivschichten stellt allerdings ein Modellsystem für den Einfluß von Stahlenschäden dar, wie sie im Wiederaufarbeitungsprozeß für Kernbrennstoffe erwartet werden. Zukünftige Experimente mit He-implantierten Passivschichten werden zeigen, welche Einflüsse die unter den Bedingungen des "PUREX"-Prozesses auftretenten α-Teilchen ausüben.

Eine weitere Anwendung wird gegenwärtig im Kernforschungszentrum Karlsruhe untersucht: Zur Endlagerung wird Kr^{85} in Metalle implantiert. Die Passivschicht soll den Austritt dieses Spaltprodukts verhindern. Da die Ionen nicht in der Passivschicht hängen bleiben sollen, müssen hohe Energien verwandt werden. Es stellt sich die Frage, ob und wie schnell die Strahlenschäden der schützenden Passivschicht ausheilen.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden ionenimplantierte Passivschichten auf ihre elektrochemischen und photoelektrochemischen Eigenschaften untersucht. Ergänzend wurden Reflexionsspektren, RBS-, XPS- und Photolumineszenzmessungen zur Charakterisierung der Passivschichten herangezogen.

Die Ti-Passivschichten wurden mit Pd, Fe oder Xe implantiert, die Hf-Schichten mit Pd oder Xe.

Die Konzentration an Pd wurde von 0.1 bis 10 %-at variiert, die von Fe betrug 1 und 10 %-at und die von Xe betrug 1 bzw. 5 %-at in TiO_2 bzw. HfO_2.

Von der Implantation von Pd und Fe wurde die Einfügung zusätzlicher Energieniveaus in die Bandlücke erwartet.

Diese Erwartung wurde von den Messungen bestätigt. Es zeigte sich allerdings, daß es sich bei den Termen in der Bandlücke nicht nur um solche der Fremdelemente handeln kann.

Durch die Ionenimplantation veränderte sich die Farbe der Passivschichten. Mit zunehmender Implantatkonzentration ergab sich scheinbar eine Verringerung der Schichtdicke, d.h. es traten Farben auf, die für dünnere (bei niedrigeren Potentialen gebildete) Schichten typisch sind.

Die RBS-Untersuchungen zeigten jedoch, daß kein nennenswerter Schichtabtrag durch die Ionenimplantation erfolgt.Die Farbe der Elektroden, die zunächst eine Funktion der Schichtdicke zu sein schien, ist wahrscheinlich von der DK und/oder der Donatorkonzentration der Passivschichten abhängig.

Unter dem Mikroskop zeigte sich weiterhin eine Inhomogenität der Farbe. Diese kann nur Folge eines epitaktischen Aufwachsens der Passivschicht auf unterschiedlich orientierte Metall-Kristallite sein. Die Oberfläche der Elektroden erscheint auch nach der Ionenimplantation spiegelblank, bei Dunkelfeldbeleuchtung sind keine Korngrenzen erkennbar.

Während also die Schichtdicke unabhängig von der Kristallorientierung ist, müssen die DK und die Donatorkonzentration von der Orientierung abhängen:

$$d \neq f\{(hkl)\}$$
$$D = f\{(hkl)\}$$
$$N = f\{(hkl)\} \ .$$

Die Vergleichsmessungen an den Xe-implantierten Elektroden zeigten, daß für viele Effekte die Natur des Implantats nur eine untergeordnete Rolle spielt, also vor allem Strahlenschäden für die Erzeugung zusätzlicher Terme verantwortlich sind.

Diese Interpretation führt in das Gebiet der amorphen Halbleiter. Für diese kann ebenfalls ein Bandschema aufgestellt werden, wobei wegen der fehlenden Fernordnung vermehrt lokale Elektronenterme auftreten. Diese liegen jedoch hauptsächlich in der Nähe der Bandkanten (auch in den Bändern), sodaß sich die Bandlücken von kristallinem und amorphem Material nicht wesentlich unterscheiden.

Ein wichtiges Indiz für die Amorphizität der Passivschichten ist das Auftreten einer Photolumineszenz bei 710 nm (1.75 eV). Diese Lumineszenzbande liegt etwa bei der halben Bandlücke der Passivschichten.

Diese Korrelation wurde bisher bei allen amorphen Halbleitern gefunden. Sie wird mit einer starken Relaxation des Gitters in der Umgebung des angeregten Ions (Stokes-Shift) erklärt.

Der 'Stokes shift' ist wahrscheinlich auch die Ursache für den überproportionalen Anstieg des Photostroms mit dem Elektrodenpotential: Die Energie des angeregten Elektrons sinkt durch die Relaxation in die Bandlücke. Der Poole-Frenkel-Effekt ermöglicht dann den Übergang in das Leitungsband und damit den Photostrom.

Die anodischen Photoströme an den implantierten Passivschichten erreichen Quantenausbeuten von maximal 6% (Titan) bzw. 0.08% (Hafnium).

Die Photostromkanten zeigen den für amorphe Halbleiter typischen Urbach-Ausläufer. Außerdem war eine Extrapolation der $\sqrt{\eta h\nu}/h\nu$ -Auftragung möglich, die zur Bestimmung der Bandlücken aus der Photostromkante herangezogen wurde.
Für die Ti-Passivschichten ergab sich mit $3.1\ eV \leq E_g \leq 3.5\ eV$ ein im Vergleich zur ursprünglichen Passivschicht etwas geringerer Wert.

Die Photostromkante der ursprünglichen Hf-Passivschicht wird durch die Ionenimplantation von einem zusätzlichen Photostrom überlagert, der mit der Konzentration des Implantats steigt. In diesem Fall hat sich offensichtlich ein Zwischenband unterhalb des Leitungsbandes ausgebildet.

Die elektronische Leitfähigkeit wird durch die Ionenimplantation erhöht. Dies ist auf zusätzliche Terme in der Bandlücke zurückzuführen. Während diese im HfO_2 ein breites Zwischenband bilden, befinden sie sich im TiO_2 dicht unterhalb der Leitungsbandkante.

Im ersten Fall wirken sie als Resonanzzentren in einem Tunnelprozeß, im zweiten Fall zusätzlich als Donatoren.

Die Aktivierungsenergien des ET sind so gering, daß nur Tunnelprozesse in Betracht kommen.

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Pd-Konzentration zu, bei 5% (Hf) bzw. 0.5% (Ti) deutet sich eine Sättigung an.

Bei der Erhöhung der Elektrodenkapazität (und der daraus abgeleiteten Größen DK und Donatorkonzentration) durch die Ionenimplantation zeigt sich bei den gleichen Konzentrationen ebenfalls diese Sättigung. Sie läßt sich so interpretieren, daß das durch die Implantation erzeugte Störvolumen in der Ti-Elektrode zehnmal größer als in der Hf-Elektrode ist.

Die Nachpassivierungsladung zeigt keine Sättigung. Sie steigt etwa proportional mit der Implantatkonzentration. Aus dem Vergleich der Passivierung mit der Nachpassivierung folgt, daß es sich bei dem Phänomen Nach"passivierung" sicherlich nur zum Teil um den Oxidbildungsprozeß der Passivierung handelt.

Durch das Tempern konnte die Zahl der Gitterstörungen verringert werden, so daß die Kristallinität zunahm.

Die Photostromspektren der verschieden implantierten Ti-Passivschichten wurden fast deckungsgleich bei einer beträchtlichen Erhöhung der Quantenausbeute bis 50% !. Die Potentialabhängigkeit zeigt zwar weiterhin Rekombinationsprozesse an, aber sie kann nicht mehr mit dem Poole-Frenkel-Mechanismus erklärt werden.

Ein weiteres Indiz für die Zunahme der Kristallinität ist die starke Abnahme der 710nm-Photolumineszenz und die Ausbildung einer scharfen Lumineszenzbande im Bereich der Bandkante.

Die DK (und Donatorkonzentration) der Xe-implantierten Hf-(Ti-) Passivschicht sank(en), während sich bei den mit Pd oder Fe implantierten Elektroden ein uneinheitliches Bild ergab (z.B.Anstieg von DK und N). An diesem Punkt zeigt sich, daß Xenon sich wirklich inert verhält. Bei Palladium und Eisen ist in Verbindung mit TiO_2 die Bildung von Mischoxiden möglich.

Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, ob durch die Implantation der Elemente, die das Oxid bilden, gezielt nichtstöchiometrische Verbindungen hergestellt werden können. Dabei ist besonders interessant, wie sich ein Sauerstoffüberschuß auf die elektrochemischen Eigenschaften auswirkt, besonders, ob die Herstellung eines p-leitenden Halbleiters möglich ist.

Literatur

/1/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie "Titan", S.244 ff
Verlag Chemie, Weinheim 1951, 8.Auflage

/2/ W.Schmickler, U.Stimming
Thin Solid Films 75, 331 ('81)

/3/ Prospekt der Fa. Krupp
TIKRUTAN® RT12, RT15, RT18 : 0.15 bis 0.25 % Pd

/4/ B.Danzfuß, U.Stimming
J.Electroanal. Chem. 164, 89 ('84)

/5/ Proc.Int.Conf.Ion Implantation in Semiconductors and other Materials, Thousand Oaks 1970.....
Proc.Int.Conf.Electron & Ion Beam Science & Technology

/6/ G.W.Kammlott, C.M.Preece, T.E.Graedel, J.P.Franey, E.N.Kaufmann, A.Staudinger
Corrosion Science 21, 541 ('81)

/7/ A.H.Al-Saffar, V.Ashworth, A.K.O.Bairamov, D.J.Chivers W.A.Grant, R.P.M.Procter
Corros.Sci. 20, 127 ('80)

/8/ H.Ferber, H.Kasten, G.K.Wolf, W.J.Lorenz, H.Schweickert, H.Folger
Corros.Sci. 20. 117 ('80)

/9/ G.K.Hubler, E.McCafferty
Corros.Sci. 20, 103 ('80)

/10/ D.Delaunay, A.M.Huntz, P.Lacombe
Corros.Sci. 20, 1109 ('80)

/11/ H.Kasten, G.K.Wolf
Electrochimica Acta 25, 1581 ('80)

/12/ G.H.Gleaves, R.A.Collins, G.Delaunay
J.Electrochem.Soc. 137, 51 ('82)

/13/ F.diQuarto, K.Doblhofer, H.Gerischer
ECA 23, 195 ('78)

/14/ J.F.McAleer, L.M.Peter
JECS 129, 1252 ('82)

/15/ G.Blondeau, M.Froelicher, M.Froment, A.Hugot-Le Goff
Thin Solid Films 42, 147 ('77)

/16/ M.G.Grinberg, D.M.Shub, N.V.Kozlova, V.I.Veselovskii
Sovjet Electrochemistry 17, 1030 ('81)

/17/ H.M.Naguib, R.Kelly
Radiation Effects 25, 1 ('75)

/18/ H.Gerischer
J.Electroanal.Chem. 82, 133 ('77)

/19/ Yu.V.Pleskov
Sov.EC 17, 1 ('81)

/20/ H.P.Maruska, A.K.Gosh
Solar Energy 20, 443 ('78)

/21/ A.Monnier, J.Augustynski
JECS 127, 1576 ('80)

/22/ B.Danzfuß, U.Stimming
32nd Meeting of ISE, Dubrovnik 1981, Extended Abstr.S.83

/23/ M.Froelicher, S.Gadi, A.Hugot-LeGoff
32nd Meeting of ISE, Dubrovnik 1981, Extended Abstr.S.6

/24/ J.W.Schultze, P.Kohl, M.M.Lohrengel, U.Stimming
Chem. Ing. Tech. 51, 643 ('79)

/25/ Y.Matsumoto, T.Shimizu, A.Toyoda, E.Sato
J.Phys.Chem. 86, 3581-85 ('82)

/26/ Chr.Bartels, B.Danzfuß, J.W.Schultze in
M.Froment(Ed.),"Passivity of Metals and Semiconductors"
Elsevier, Amsterdam 1983, S.35-41

/27/ J.B.Mathieu, H.J.Mathieu, D.Landolt
JECS 125, 1039 ('78)
J.B.Mathieu, D.Landolt
JECS 125, 1044 ('78)

/28/ W.J.Tegart
"The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in research and industry", Pergamon Press, London 1956

/29/ CRC-Handbook of Chemistry and Physics, Vol.62
CRC Press 1982

/30/ U.Stimming
Dissertation FU Berlin 1979

/31/ A.N.Saxena, K.L.Mittal
J.Appl.Phys. 46, 2788 ('75)

/32/ N.P.Peksheva
Zhurnal Prikladnoi Khimii 50, 739;engl.710 ('77)

/33/ N.P.Peksheva, E.S.Vorontsov
Zh.Prikl.Khimii 48, 1304 ('74)

/34/ P.D.Townsend, J.C.Kelly, N.E.W.Hartley
"Ion Implantation, Sputtering and their Applications"
Academic Press, London 1976

/35/ G.Linker
Dissertation Universität Karlsruhe 1980

/36/ H.Ryssel, I.Ruge
"Ionenimplantation"
B.G.Teubner, Stuttgart 1978

/37/ G.K.Wolf
"Topics in Current Chemistry" Vol.85, S.1
Springer, Berlin 1979

/38/ P.D.Townsend, J.C.Kelly
"COLOUR CENTRES AND IMPERFECTIONS IN INSULATORS AND SEMICONDUCTORS"
Crane, Russak & Co.,Inc. N.Y. 1973

/39/ J.Lindhard, M.Scharff, H.E.Schiott
Mat.Fys.Medd. 33, no.14 ('63)

/40/ E.A.Strel´tsov, V.P.Pakhomov, R.M.Lazorenko-Manevich, A.I.Kulak
Sov.Electrochem. 19, 209 ('83)

/41/ G.S.Cheremukhin, V.P.Rozhnov
Sov.J.Opt.Technol. 45, 1 ('78)

/42/ T.B.Brill
"LIGHT", S.66 ff , Plenum Press N.Y. 1980

/43/ F.Regler
"Licht und Farbe", Verlag Karl Thiemig, München 1974

/44/ K.Hauffe
"Oxydation von Metallen und Metallegierungen"
Springer, Berlin 1956

/45/ W.K.Chu, J.W.Mayer, M.-A.Nicolet
"Backscattering Spectrometry"
Academic Press, N.Y. 1978

/46/ J.F.Ziegler (Hrsg.)
"NEW USES OF ION ACCELERATORS"
Plenum Press, New York 1975

/47/ A.W.Szanderna (Ed.)
"Methods of Surface Analysis"
Elsevier, Amsterdam 1979

/48/ C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder, G.E.Muilenberg
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroskopy
Perkin-Elmer Corporation, Minnesota 1978

/49/ T.E.Parker, R.Kelly
J.Phys.Chem.Solids 36, 377-85 ('75)

/50/ D.Hofmann, U.Stimming
ISE Meeting Budapest 1978 , Extended Abstr. S.406

/51/ R.Holm, S.Storp
Appl.Phys. 12, 101-12 ('77)

/52/ M.M.Lohrengel
Dissertation FU Berlin 1977

/53/ J.W.Schultze, B.Danzfuß, O.Meyer, U.Stimming
Materials Science and Engineering 69, 273-82 ('85)

/54/ Ch.Bartels
Dissertation Universität Düsseldorf 1982

/55/ W.Siripala, M.Tomkiewicz
JECS 129, 1240 ('82)

/56/ R.DeGryse, W.P.Gomes, F.Cardon, J.Vennik
J.Electrochem.Soc. 122, 711 ('75)

/57/ K.Kobayashi, Y.Aikawa, M.Sukigara
J.Appl.Phys. 54, 2526-32 ('83)

/58/ H.Gerischer
Z.Phys.Chemie NF 26, 223-47 u. 325-38 ; 27, 48-77 ('60)

/59/ H.Gerischer in
H.Eyring(Ed.) "PHYSICAL CHEMISTRY- An Advanced Treatise" Vol.IX A Electrochemistry
Academic Press, N.Y. 1970

/60/ J.W.Schultze, K.J.Vetter
Electrochim.Acta 18, 889 ('73)

/61/ W.Schmickler in
M.Froment(Ed.)"Passivity of Metals and Semiconductors"
Elsevier, Amsterdam 1983, S.23-33

/62/ J.W.Schultze, W.Schmickler in
J.O´M.Bockris(Ed.) "Modern Aspects of Electrochemistry" Vol.17

/63/ J.E.B.Randles
Trans.Faraday Soc. 48, 828 ('52)

/64/ J.W.Schultze, L.Elfenthal, in Vorbereitung

/65/ R.O.Kelly, F.Brown
Acta Metall. 13, 169-80 ('65)

/66/ S.Haupt
Diplomarbeit, UNI Düsseldorf

/67/ K.J.Vetter
"Elektrochemische Kinetik", Springer, Berlin 1961

/68/ J.W.Schultze, M.M.Lohrengel, D.Roß, U.Stimming
Chem.Ing.Tech. 52, 447 ('80)

/69/ M.Breiter in
"Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" Vol.1, 123 ('61)

/70/ R.H.Wilson
CRC Critical Reviews in Solid State and Material Sciences 10, 1-41 ('80)

/71/ R.H.Bube
"Electronic Properties of Crystalline Solids
- an introduction to fundamentals -
Academic Press, New York 1974

/72/ J.Tauc in
F.Abeles(Ed.)"Optical Properties of Solids"
North-Holland , 1969

/73/ E.A.Davis und N.F.Mott
Philos.Mag. 22, 903 ('70)

/74/ J.L.Hartke, P.J.Regensburger
Phys.Rev. 139, A 970-80 ('65)

/75/ F.Urbach
Phys.Rev. 92, 1324 ('53)

/76/ W.W.Gärtner
Phys.Rev. 116, 84-7 ('59)

/77/ M.A.Butler
J.Appl.Phys. 48, 1914-20 ('77)

/78/ U.Stimming
Thin Solid Films, im Druck 1984

/79/ C.Bartels, J.W.Schultze, U.Stimming, M.A.Habib
Electrochim.Acta 27, 129-40 ('82)

/80/ J.G.Bendoraitis, R.E.Salomon
J.Phys.Chem. 69, 3666 ('65)

/81/ D.J.Dunstan
J.Phys.C 16, L567-71 ('83)

/82/ M.A.Butler, M.Abramovich, F.Decker, J.F.Juliao
J.Electrochem.Soc. 128, 200-4 ('81)

/83/ M.H.Cohen, H.Fritzsche, S.R.Ovshinsky
Phys.Rev.Lett. 22, 1065 ('69)

/84/ S.K.Kovach, A.T.Vas´ko
Sov.Electrochem. 19, 220 ('83)

/85/ W.J.Albery, P.N.Bartlett, A.Hamnett, M.Dare-Edwards
J.Electrochem.Soc. 128, 1492-1501 ('81)

/86/ F.Möllers, H.J.Tolle, R.Memming
J.Electrochem.Soc. 121, 1160 ('74)

/87/ J.Frenkel
Phys.Rev. 54, 647 ('38)

/88/ J.L.Hartke
J.Appl.Phys. 39, 4871 ('68)

/89/ K.C.Kao, W.Hwang
"Electrical Transport in Solids", S.314 ff
Pergamon Press, Oxford 1981

/90/ R.H.Wilson
J.Electrochem.Soc. 127, 228-34 ('80)

/91/ P.Clechet, C.Martelet, J.R.Martin, R.Olier
Electrochim.Acta 24, 457-61 ('79)

/92/ B.Danzfuß
Diplomarbeit FU Berlin, 1980

/93/ R.R.Addiss,jr., A.K.Gosh, F.G.Wakim
Appl.Phys.Lett. 12, 397-400 ('68)

/94/ Y.Nakato, A.Tsumura, H.Tsubomura
J.Phys.Chem. 87, 2402-05 ('83)

/95/ H.Morisaki, H.Kitada, K.Yazawa
Jap.J.Appl.Phys. 19, 679-86 ('80)

/96/ A.K.Gosh, F.G.Wakim, R.R.Addiss,jr.
Phys.Rev. 184, 979-88 ('69)

/97/ A.K.Gosh, R.B.Lauer, R.R.Addiss,jr.
Phys.Rev.B 8, 4842-48 ('73)

/98/ E.A.Davis in
M.H.Brodsky (Ed.) "Amorphous Semiconductors"
Topics in Applied Physics Vol.36, Springer 1979

/99/ R.Fischer in
M.H.Brodsky (Ed.) "Amorphous Semiconductors"
Topics in Applied Physics Vol.36, Springer 1979

/100/ M.A.Butler
JECS 130, 2358 ('83)

/101/ H.Fritzsche in
F.Yonezawa (Ed.) "Fundamental Physics of Amorphous
Semiconductors", Springer, Berlin 1981, p.1

/102/ F.Yonezawa, M.H.Cohen in
F.Yonezawa (Ed.) "Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors", Springer, Berlin 1981, p.119

/103/ J.C.Phillips
J.Non-Crystalline Solids 34, 153 ('79)

/104/ L.Kruczynski, H.D. Gesser, C.W.Turner, E.A.Speers
Nature 291, 399 ('81)

/105/ V.B.Gusev, L.M.Lenev, I.I.Kalinichenko
Zh.Prikl.Spektrosk. 35, 939 ('81)
Zit.4 in /121/

/106/ O.Meyer, private Mitteilung

/107/ R.C.Evans
"Einführung in die Kristallchemie"
de Gruyter, Berlin 1976

/108/ A.F.Holleman, E.Wiberg
"Lehrbuch der Anorganischen Chemie"
de Gruyter, Berlin 1971

/109/ R.W.G.Wyckoff
"Crystal Structures" Vol.1, 2nd Edition
Interscience, N.Y. 1963

*

Anhang
======

Liste der Variablen

α	Durchtrittsfaktor
β	Poole-Frenkel-Koeffizient
ε	Elektrodenpotential
λ	Wellenlänge
$\Delta\phi$	Potentialabfall
Φ	Photonenfluß = 1240 P/λ
ρ	Dichte
σ	Photoionisationsquerschnitt
η	Quantenausbeute
a	Sprungabstand
a	Absorptionskoeffizient
c	Konzentration des Implantats in %-atom bezogen auf alle Ionen
C	wahre, oberflächenbezogene Elektrodenkapazität
C*	gemessene Kapazität
d	Entfernung, Dicke
D	Dielektrizitätskonstante, in der Literatur üblicherweise mit "ε" bezeichnet
D_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums, $8.854 \cdot 10^{-12}$ F/cm
e	Elementarladung, $6.022 \cdot 10^{-19}$ As
E	Energie
E'	Feldstärke
E_t	Höhe der Tunnelbarriere
F	Faraday-Konstante, 96484 As
i	Stromdichte
i^0	Austauschstromdichte
i_0	Stromdichte der Elektroden mit lg c_{imp} = 0 ($\hat{=} c_{imp}$ = 1%)
k	elektrochemische Oxidbildungskonstante dd/dε
L_p	Diffusionslänge der Löcher
m	Masse des Elektrons
M	Molekulargewicht

n	Konzentration der Elektronen
N	effektive Zustandsdichte
p	Konzentration der Defektelektronen (Löcher)
P	Leistung des eingestrahlten Lichts
Q	Ladungsmenge, auf die Elektrodenoberfläche bezogen
t	Zeit
V	Molvolumen
W	Dicke der Verarmungsrandschicht (RRS)
W_0	$W(\Delta\phi_{ox} = 1V)$
z	Ladungszahl eines Ions

Indices

a	Aktivierung
c	Leitungsband
H	Helmholtz
i	intrinsisch
imp	implantiert
L	Leitungsband
m	Maximal
ox	Oxid
O	Oberfläche
p	passiv (ursprünglich)
s	Oberfläche
sc	Halbleiter
t	Tunnel
v,V	Valenzband
+	anodisch, Oxidation
-	kathodisch, Reduktion

Tabelle A 1

Dosisleistung der Implantation in µA

Elektrode	%	Elem.					
			30	80	220		keV
Ti 9	0.1	Pd	0.08	0.1	0.1		
8	0.5		0.3	0.4	0.4		
5	1.0		0.7	0.8	0.85		
7	1.0		0.6	0.7	0.8		
6	10		0.8	2	2.5		
			15	40	80	160	keV
	1.0	Pd	0.4	0.5	0.6	0.85	
	1.0		0.4	0.5	0.5	0.6	
	1.0		0.4	0.5	0.4-0.5	0.6-0.7	
Ti 0001	1.0	Xe	0.5	0.7	0.95	0.95	
			10	25	50	100	keV
	1.0	Fe	0.5	0.6	0.85	1	
	1.0		0.5	0.7	0.95	1	
			20	50	100		keV
Ti 0014	10	Fe	2	2.5	4		

Tabelle A 1 (Forts.)

Dosisleistung der Implantation in µA

Elektrode	%	Elem.					
			20	40	80	150	keV
Hf 4 u.9	0.1	Pd	0.09	0.1	0.1	0.1	
3	1.0		1	1	1	1	
5	1.0		0.5	0.6	0.75	0.95	
7 u.8	5.0		0.6	0.6	0.6	1	
6	10		1	1.2	1.5	2.5	
			15	40	80	160	keV
	5.0	Pd	0.32	0.42-0.5	0.5	1	
	5.0		0.42	0.5	0.4	1	
	5.0		0.48	0.5	0.4	0.8	
			20	45	90	170	keV
Hf 0006	5.0	Xe	1.8	3	4.5	5	

Tabelle A 2

Beispiel einer Eichkurve (BODOE9.DAT)

λ/nm	P/µW	λ/nm	P/µW	λ/nm	P/µW
200	20	430	4090	660	1556
205	34	435	4070	665	1476
210	56	440	3996	670	1430
215	84	445	4010	675	1400
220	140	450	4120	680	1370
225	230	455	4240	685	1400
230	330	460	4360	690	1440
235	470	465	4496	695	1490
240	610	470	4464	700	1550
245	764	475	4290	705	1636
250	940	480	4090	710	1756
255	1100	485	3960	715	1844
260	1300	490	3884	720	1890
265	1470	495	3800	725	1860
270	1640	500	3656	730	1760
275	1870	505	3570	735	1710
280	2070	510	3476	740	1710
285	2250	515	3440	745	1640
290	2376	520	3400	750	1540
295	2540	525	3320	755	1440
300	2676	530	3270	760	1430
305	2870	535	3204	765	1440
310	3060	540	3116	770	1440
315	3250	545	3080	775	1410
320	3410	550	3020	780	1240
325	3570	555	2920	785	1000
330	3720	560	2850	790	896
335	3840	565	2800	795	880
340	3960	570	2736	800	890
345	4040	575	2680		
350	4120	580	2640		
355	4200	585	2570		
360	4330	590	2500		
365	4376	595	2420		
370	4356	600	2300		
375	4356	605	2230		
380	4390	610	2190		
385	4404	615	2140		
390	4420	620	2110		
395	4410	625	2060		
400	4344	630	1970		
405	4300	635	1860		
410	4264	640	1796		
415	4240	645	1740		
420	4190	650	1660		
425	4160	655	1610		

LEBENSLAUF

Persönliche Daten	Bodo Danzfuß, geboren am 10.10.1954 in Berlin Eltern: Kurt Danzfuß Waltraud Danzfuß, geb. Lindemann seit 9.7.1982 verheiratet mit Christiane Danzfuß, geb. Tuchel 7.6.1985 Geburt unseres Sohnes Adrian
Schulen	19. Grundschule in Berlin 27 (1961 - 67) Schulfarm Insel Scharfenberg (1967 - 74)
Studium	Freie Universität Berlin; Fachbereich Chemie (1974 - 79) Beginn der Diplomarbeit im Mai 1979 im Institut für Physikalische Chemie unter Anleitung von Professor Dr. J.W. Schultze, Abschluß der Diplomarbeit im Juli 1980 an der Universität Düsseldorf Beginn der Arbeiten zur Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. J.W. Schultze im Institut für Physikalische Chemie (II) der Universität Düsseldorf
Lehrtätigkeit	Vom 1.10.1979 bis zum 31.3.1980 Tutor am Institut für Physikalische Chemie der FU Berlin; vom 1.9.1980 bis 31.3.1985 Praktikums - Assistent am Institut für Physikalische Chemie (II) der Universität Düsseldorf.

D. GRÄBNER
Dissertations- u. Offsetdruckerei
Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon 09545 / 8791